日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００２年１０月２５日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００２－３１１６０４

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００２－３１１６０４］

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

Masaaki MIKI, et al. Q77837
SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC
LIGHTSENSITIVE MATERIAL
Filing Date: October 23, 2003
Mark Boland 202-293-7060
(1) of 3.

２００３年 ９月 ９日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今 井 康 夫

出証番号 出証特２００３－３０７３９４２

【書類名】　特許願

【整理番号】　A000204929

【提出日】　平成14年10月25日

【あて先】　特許庁長官　殿

【国際特許分類】　G03C　7/20

G03C　1/035

【発明の名称】　ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【請求項の数】　2

【発明者】

【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

【氏名】　三木　正章

【特許出願人】

【識別番号】　000005201

【氏名又は名称】　富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】　100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】　鈴江　武彦

【電話番号】　03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】　100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】　村松　貞男

【選任した代理人】

【識別番号】　100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】　坪井　淳

【選任した代理人】

【識別番号】　100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】　橋本　良郎

【選任した代理人】

【識別番号】　100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】　河野　哲

【選任した代理人】

【識別番号】　100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】　中村　誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　011567

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　9800696

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該保護層の厚みの総和が３μｍ以下であって、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が、

（ｉ）　沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、且つ

（ｉｉ）　円相当径１．０μｍ以上、粒子厚み０．１５μｍ以下であり、且つ

（ｉｉｉ）年輪構造の無い厚み０．１μｍ以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有する、

（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項２】　請求項１に記載の感光性ハロゲン化銀乳剤が、青感性、緑感性及び赤感性の少なくとも１つの単位感色性層において、最も感度の高い乳剤層に含有されていることを特徴とする請求項１に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。さらに詳しくは、高感度で鮮鋭度が高く定着性の良いハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

平板状ハロゲン化銀粒子に関してはすでにその製法、および使用技術が開示されており、分光増感色素による色増感効率の向上を含む、感度／粒状性の関係改

良等の利点が知られている(例えば、特許文献１参照。)。

【０００３】

このような利点を持つ平板状粒子の性能向上のために様々な研究が進んできた。円相当径が大きく厚さの薄い平板状粒子は、分光増感色素を多く吸着できるため高感度化に有利である。平板状粒子は薄いほど色素を多く吸着できるが、実際には、粒子の厚さが薄くなるに伴い、増感色素の吸着量増加に見合った高感度化効果を得るのは難しくなる。その原因の１つとして、例えば粒子内に生じる好ましくない電子トラップの影響が挙げられ、該電子トラップを除くことによる感度の改良技術が開示されている(例えば、特許文献２参照。)。一方、このような技術を用いても、平板状粒子の厚さが薄くなるに伴い、高感化に有効な転位線の導入が難くなるなど、さらに改良すべき点があり、さらなる高感度化技術が望まれていた。

【０００４】

一方で、感光材料の鮮鋭度に関しては、保護層の厚みを薄くすることによって改良できることが知られている。また、平板状粒子を用いて感光材料の膜厚を薄くすることによって、鮮鋭度を向上できることが記載されている（例えば、特許文献３参照）。しかし、平板状粒子の厚さが薄くなっていくと、平板状粒子自身による光散乱が増大する。そのため、感光材料の鮮鋭度は、用いる平板状粒子の厚さを薄くするとむしろ低下してしまうという問題点が生じた。

【０００５】

上記の状況から、平板状粒子の利点を生かして高感度であり、かつ鮮鋭度の高い感光材料を得ることは困難であった。

【０００６】

さらに、円相当径が大きく厚さの薄い平板状粒子は、本発明者らの検討の結果、カラーネガの現像処理において定着不良を生じやすいことが明らかとなった。感光材料中にアスペクト比が高い平板粒子を使用する結果、定着液の浸透が阻害され、下層のハロゲン化銀の定着が不充分となったためと考えられた。

【０００７】

【特許文献１】

米国特許第４４３４２２６号明細書

【０００８】

【特許文献２】

特開２００１－２８１７７８号公報

【０００９】

【特許文献３】

特開平５－３４８５７号公報

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高感度で鮮鋭度が高く、定着不良の生じ難いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は以下の方法によって達成される。

【００１２】

（１）　支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該保護層の厚みの総和が３μm以下であって、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が、

（ｉ）　沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、且つ

（ｉｉ）　円相当径１．０μm以上、粒子厚み０．１５μm以下であり、且つ

（ｉｉｉ）年輪構造の無い厚み０．１μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有する、

（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【００１３】

（２）　（１）に記載の感光性ハロゲン化銀乳剤が、青感性、緑感性、赤感性の少なくとも１つの単位感色性層において、最も感度の高い乳剤層に含有されて

いることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【００１４】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の平板粒子並びに該平板粒子を含有する本発明のハロゲン化銀乳剤について詳細に説明する。

【００１５】

本発明の平板粒子は沃化銀を含有するハロゲン化銀であり、沃臭化銀または塩沃臭化銀である。

【００１６】

本発明で平板粒子とは２つの対向する平行な（１１１）主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明の平板粒子は１枚の双晶面あるいは２枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは（１１１）面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの（１１１）面のことをいう。この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時に三角形状、六角形状もしくはその中間の切頭三角形の形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

【００１７】

平板粒子に含まれないハロゲン化銀粒子には、正常晶粒子、あるいは非平行な2枚以上の双晶面を有する粒子が含まれる。非平行な2枚の双晶面を有する粒子は三角錘状のものや棒状のものが含まれる。これらを総称して非平板粒子とする。

【００１８】

平板粒子の円相当径ならびに粒子厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の並行な外表面の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当径）と粒子厚みを求める。この場合、粒子厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。また、非平板粒子に対しては、粒子の投影面積が最大となる場合の投影面と等しい面積を有する円の直径を円相当径とする。非平板粒子の粒子厚みは、例えば三角錐型のように底面と平行な面が存在しない場合、底面から頂点までの距離を厚さとする。

【００１９】

非平板粒子は比表面積が小さいため、それらの比率が高いと高感度化の達成が困難となり好ましくない。平板粒子の円相当径が小さくなると、粒子サイズが小さくなるために高感度化が困難である。また、粒子が厚くなると比表面積が小さくなることから感度／粒状比を高く保つことが困難である。本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上が、円相当径が１．０μｍ以上かつ粒子厚みが０．１５μｍ以下の平板粒子（本発明の平板粒子）により占められているが、好ましくは円相当径が１．５μｍ以上かつ粒子厚みが０．１５μｍ以下であり、より好ましくは円相当径が２．０μｍ以上かつ粒子厚みが０．１５μｍ以下である。さらに、円相当径は１０μｍ以下であり、粒子厚みは０．０２μｍ以上であることが特に好ましい。

【００２０】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、前記のハロゲン組成と好ましい形状を持つ（１１１）面を主表面とする平板粒子であって、年輪構造が無く厚さ０．１μｍ以下である沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線をフリンジ部に有するシェル部から成るハロゲン化銀平板粒子（以下、「本発明の平板粒子」とよぶ）によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％が占められている感光性ハロゲン化銀乳剤である。

【００２１】

本発明の平板粒子のコア部の沃化銀含有率は１モル％以上４０モル％以下が好ましく、さらに好ましくは１モル％以上２０モル％以下、最も好ましくは１モル％以上１０モル％以下である。

【００２２】

本発明の平板粒子には上記コア部分に年輪構造が観察されないことが特徴である。年輪構造とは平板粒子を通常のＤＪ（ダブルジェット）方法で沃臭化銀成長させると観察される年輪模様のことで、ヨードイオンの存在により導入された双晶転位であると考えられており、粒子表面に不要な電子トラップを提供していると考えられる。年輪構造は粒子の辺に平行な線として観察される。年輪構造は後述の転位線の観察法と同様の方法で観察することができる。

【００２３】

本発明の平板粒子のような粒子厚みの薄い平板粒子は表面積が大きいため、上記のような双晶転位は大きな非効率となっていた。

【００２４】

このような年輪構造がない平板粒子は、粒子成長を通常のＤＪ法で行うのではなく微粒子添加成長法により得ることができる。微粒子添加成長法は例えば特開平１０－４３５７０号公報の記載を参考にすることができる。

【００２５】

本発明の平板粒子は粒子厚みが０．１５μｍ以下であり１０本以上の転位線を含む。このような粒子の感度を高めるためには、コア部分の厚さが薄い方が好ましいことが分かった。コア部分の厚さが薄い方が、同一の粒子厚みの場合、シェル厚さを厚く出来る。転位線はシェル部分に存在することが多いため、シェル部分の厚い方が長い転位線が多く存在し易い。薄い粒子では転位線の本数を増やすことが難しいが、転位線を長くすることでこの欠点を補っているものと考えられる。本発明の平板粒子のコア部分の厚さは０．１μｍ以下であり、好ましくは０．０９μｍ以下、さらに好ましくは０．０８μｍ以下である。

【００２６】

平板粒子を主表面に垂直に輪切りにした超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察することで、コア部分とシェル部分を識別することが出来、コア部分の厚さを測定することが出来る。超薄切片は、ハロゲン化銀写真乳剤を支持体上に塗布することにより、平板粒子が支持体に対してほぼ平行に配列した試料を作成し、これをダイヤモンドナイフで約０．０６μｍ厚に切削することにより得られる。

【００２７】

フリンジ部に転位線を導入した平板粒子の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察すると、主表面に平行な直線状のコントラスト（線）が通常4本観察される。それらは、粒子表面に近い2本の線と、より内側の２本の線に分類される。

【００２８】

より内側にある２本の線は、双晶面に由来する。平板粒子の殆どは２枚の双晶面を含むため、そられに対応して２本の線が観測される。まれに３枚の双晶面が存在する場合にはそれに対応して３本の線が観測される。そのような場合は超薄

切片には５本の線が観測される。

【００２９】

主表面に近い２本の線は、転位導入の際にフリンジ部分にハロゲン化銀をエピタキシャル成長させる工程に由来するものである。エピタキシャル成長させるハロゲン化銀はコア粒子より沃化銀含有率が高く、主としてフリンジ部に沈積する条件下で成長させられる。しかし、そのような条件下でも主表面部分にも僅かながら高沃化銀含有相が形成される。この高沃化銀相が周囲とのハロゲン組成の差によって、直線状の線として観測される。すなわち、この２本線に基づいて、それより粒子内部側をコア部分、粒子表面側をシェル部分と同定することが出来る。

【００３０】

本発明において、平板粒子は転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばＪ．Ｆ．Ｈａｍｉｌｔｏｎ，Ｐｈｏｔ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，１１、５７、（１９６７）やＴ．Ｓｈｉｏｚａｗａ，Ｊ．Ｓｏｃ．Ｐｈｏｔ．Ｓｃｉ．Ｊａｐａｎ，３５、２１３、（１９７２）に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（０．２５μｍの厚さの粒子に対して加速電圧２００ｋＶ以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【００３１】

本発明のハロゲン化銀粒子は、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上の平板粒子が１０本以上の転位線を有する。２０本以上の転位線を有することが好ましく、３０本以上の転位線を有することがさらに好ましい。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、１粒子当りの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合

においても、おおよそ１０本、２０本、３０本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。１粒子当りの転位線の平均数については１００粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【００３２】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位線は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離のｘ％の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このｘの値は好ましくは１０以上１００未満であり、より好ましくは３０以上９９未満であり、最も好ましくは５０以上９８未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方向は結晶学的におおよそ（２１１）方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【００３３】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形の平板粒子を例にとると、６つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの１つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に６つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【００３４】

また平板粒子の平行な２つの主表面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主表面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方向は主表面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ（２１１）方向の場合もあるが（１１０）方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主表面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【００３５】

転位線の位置は以上のように外周上または主表面上または局所的な位置に限定されていても良いし、これらが組み合わされて、形成されていても良い。すなわち、外周上の主表面上に同時に存在していても良い。

【００３６】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子（コア部）を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。コア部の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは０～２０モル％、より好ましくは０～１５モル％である。

【００３７】

粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が１０～４０モル％）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としてはｐＡｇ（銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時のｐＡｇを８．５以下、より好ましくは８以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。一方基盤粒子の成長時のｐＡｇを８．５以上より好ましくは９以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これらｐＡｇのしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこのｐＡｇのしきい値は高い値の方向にずれる。成長時のｐＡｇとして特に重要なものはその基盤粒子の成長最終時のｐＡｇである。一方、成長時のｐＡｇが上

記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該ｐＡｇに調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。

【００３８】

この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上のＫＩ量を添加することが好ましい。具体的には８．２×１０$^{-5}$モル／ｍ^2以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

【００３９】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

【００４０】

例えばＫＩ水溶液の添加と同時に硝酸銀水溶液をダブルジェットで添加する。この時ＫＩ水溶液と硝酸銀水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。ＫＩ水溶液に対する硝酸銀水溶液の添加モル比は０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましい。さらに好ましくは１以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対して硝酸銀水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時のｐＡｇは、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前のｐＡｇは、６．５以上１３以下が好ましい。より好ましくは７．０以上１１以下が好ましい。添加終了時のｐＡｇは６．５以上１０．０以下が最も好ましい。

【００４１】

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は３０℃以上８０℃以下が好ましいが、より好ましくは３０℃以上７０℃以下である。

【００４２】

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常０．０１μｍ以上０．１μｍ以下の粒子サイズであるが、０．０１μｍ以下または０．１μｍ以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平１－１８３４１７号、同２－４４３３５号、同１－１８３６４４号、同１－１８３６４５号、同２－４３５３４号および同２－４３５３５号の各公報の関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【００４３】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して５モル％以上１００モル％未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは２０モル％以上９５モル％未満、特に５０モル％以上９モル％未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の５０モル％以下であり、より好ましくは２０モル％以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【００４４】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行

えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはＸ線回析、ＥＰＭＡ（ＸＭＡという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法）、ＥＳＣＡ（ＸＰＳという名称もある）法（Ｘ線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法）などを組み合わせることにより確認することができる。

【００４５】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の沃化銀含有率は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して０～３０モル％、より好ましくは０～２０モル％、最も好ましくは０～１０モル％である。

【００４６】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相を形成する時の温度、ｐＡｇは任意であるが、好ましい温度は３０℃以上、８０℃以下である。最も好ましくは３５℃以上７０℃以下である。好ましいｐＡｇは６．５以上１１．５以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【００４７】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平６－１１７８２号公報に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

【００４８】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【００４９】

ハロゲン化銀粒子を化学増感する際に、粒子間にサイズ等の不均一があると各粒子を最適に増感することが困難であるため、写真感度の低下を生じる。この点から、本発明のハロゲン化銀乳剤に含有されるハロゲン化銀平板粒子の円相当径と厚さは単分散であることが好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤は全粒子の円

相当径の変動係数が好ましくは４０％以下、さらに好ましくは３０％以下、さらに好ましくは２０％以下であり、全粒子の厚さの変動係数が好ましくは２０％以下である。ここで円相当径の変動係数とは円相当径の標準偏差を平均円相当径で割って１００倍した値である。厚さの変動係数とは厚さの標準偏差を平均厚さで割って１００倍した値である。

【００５０】

平板粒子の双晶面間隔は０．０１４μｍ以下であることが好ましく、０．０１２μｍ以下であることがさらに好ましい。また、フリンジ転位型粒子を形成する際には平板粒子の側面部分の均一性が粒子間のフリンジ転位の均一性に影響するため重要である。この点から、双晶面間隔は平板粒子の双晶面間隔の変動係数は４０％以下であることが好ましく、３０％以下であることがさらに好ましい。ここで、フリンジ転位型粒子とは、平板粒子を主表面側から見たときに、そのフリンジ(縁)部分に転位線を有する粒子である。

【００５１】

（１１１）面を主表面とする平板粒子は通常、六角形または三角形またはその中間の切頭三角形の形状をしており、３回対称性を有する。それら６つの辺のうち、長い３つの辺と短い３つの辺の長さの比を長辺／短辺比とする。ここで、切頭三角形とは、三角形の各頂点を切断した形状である。フリンジ転位型粒子を形成する際に三角形に近い形状の粒子では六角形に近い形状の粒子と比較してフリンジ部の転位線の密度が低くなることが観察された。平板粒子の長辺／短辺比を１に近づけることが好ましい。平板粒子の長辺／短辺比の平均値は１．６以下であることが好ましく、１．３以下であることがさらに好ましい。

【００５２】

本発明で用いる平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、左記の工程で生じたサイズ分布の広がりを後の工程で狭めることは困難であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反

応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭６３－９２９４２号公報には、単分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は２０～４５℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平２－２２２９４０号公報には、核形成時の好ましい温度は、６０℃以下であると述べられている。

【００５３】

粒子厚みが薄く、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平１０－１４８８９７号公報及び特開平１１－１４３００２号公報に記載されている化学修飾ゼラチン（ゼラチン中の－NH_2基を化学修飾した際に、新たに－ＣＯＯＨ基が少なくとも２個導入されたゼラチン）を用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのが良い。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して好ましくは６０％以上、より好ましくは８０％以上、特に好ましくは９０％以上である。

【００５４】

本発明に使用する平板粒子の組成に特に制限はないが、沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子が好ましい。

【００５５】

塩化銀含有率は、好ましくは塩化銀含有率８モル％以下、より好ましくは３モル％以下もしくは、０モル％である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が３０％以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は２０モル％以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子の円相当径の変動係数を小さくすることが容易になる。

【００５６】

特に乳剤中の平板粒子サイズの変動係数は２０％以下が好ましく、沃化銀含有率は１０モル％以下が好ましい。

【００５７】

平板粒子は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は２重構造、３重構造、４重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【００５８】

本発明のハロゲン化銀乳剤に含有されるハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は２０％以下であることが好ましい。より好ましくは１５％以下であり、特に好ましくは１０％以下である。ハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数が２０％より大きい場合は、それを用いた感光材料の写真性能は、硬調ではなく、また、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【００５９】

本発明で用いる粒子間沃化銀含有率分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体は、公知のいずれの方法、例えば特開平１－１８３４１７号公報等に示されているような微粒子を添加する方法、特開平２－６８５３８号公報に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【００６０】

個々の粒子の沃化銀含有率はＸ線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数とは少なくとも１００個、より好ましくは２００個、特に好ましくは３００個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

（標準偏差／平均沃化銀含有率）×１００＝変動係数（％）

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第１４７，８６８号公報に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率Ｙｉ（モル％）と各粒子の球相当径Ｘｉ（μｍ）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、Ｘ線回折、ＥＰＭＡ（ＸＭＡという名称もある）法（電子線

でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法）、ＥＳＣＡ（ＸＰＳという名称もある）法（Ｘ線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法）を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より５ｎｍ程度の深さの領域を言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ＥＳＣＡ法により測定することができる。

【００６１】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

【００６２】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるｐＡｇ１～７の低ｐＡｇの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高ｐＨ熟成と呼ばれるｐＨ８～１１の高ｐＨの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また２つ以上の方法を併用することもできる。

【００６３】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【００６４】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また２種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀１モル当り10^{-7}～10^{-3}モルの範囲が適当である。

【００６５】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応

容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【００６６】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$、$2NaCO_3 \cdot 3H_2O_2$、$Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$、$2Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$）、ペルオキシ酸塩（例えば$K_2S_2O_8$、$K_2C_2O_6$、$K_2P_2O_8$）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、$K_2[Ti(O_2)C_2O_4] \cdot 3H_2O$、$4K_2SO_4 \cdot Ti(O_2)OH \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$、$Na_3[VO(O_2)(C_2H_4)_2 \cdot 6H_2O]$、過マンガン酸塩（例えば、$KMnO_4$）、クロム酸塩（例えば、$K_2Cr_2O_7$）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルフォン酸塩などがある。

【００６７】

また、有機の酸化剤としては、ｐ－キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、Ｎ－ブロムサクシイミド、クロラミンＴ、クロラミンＢ）が例として挙げられる。

【００６８】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルフォン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有

機酸化剤である。

【００６９】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施こす方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【００７０】

本発明のハロゲン化銀乳剤の粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、に金属錯体を添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の５０％以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で１／２以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【００７１】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

【００７２】

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpH＝１以上１０以下が好ましく、さらに好ましくはpHが３以上７以下である。

【００７３】

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感することが好ましい。

本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは４０℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、

特公昭４４－１５７４８号、特公昭４３－１３４８９号、特開平４－２５８３２号、特開平４－１０９２４０号などの公報に記載の化合物を用いることが好ましい。非不安定型セレン増感剤とは求核剤なしで、非不安定型セレン増感剤のみの添加を行った際に生成するセレン化銀量が、添加した非不安定セレン増感剤の３０％以下であるものをいい、特公昭４６－４５５３号、特公昭５２－３４４９２号、特公昭５２－３４４９１号公報等に記載の化合物が挙げられる。非不安定セレン増感剤を用いる場合には、求核剤を併用することが望ましい、求核剤としては特開平９－１５７７６号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【００７４】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

【００７５】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第３，２７１，１５７号、同第３，５３１，２８９号、同第３，５７４，６２８号、特開昭５４－１０１９号、同５４－１５８９１７号公報に記載された（ａ）有機チオエーテル類、例えば特開昭５３－８２４０８号、同５５－７７７３７号、同５５－２９８２号公報に記載された（ｂ）チオ尿素誘導体、特開昭５３－１４４３１９号公報に記載された（ｃ）酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭５４－１００７１７号公報に記載された（ｄ）イミダゾール類、（ｅ）亜硫酸塩、（ｆ）チオシアネートが挙げられる。

【００７６】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばの場合、好ましい量はハロゲン化銀１モル当り１×１０$^{-4}$モル以上であり、且つ１×１０$^{-2}$モル以下である。

【００７７】

上記の金増感の金増感剤としては、金の酸化数が＋１価でも＋３価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例とし

ては、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀１モル当たり１×１０$^{-7}$モル以上であり、且つ、５×１０$^{-5}$モル以下が好ましい。

【００７８】

本発明の乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは４０℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【００７９】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、ｐ－トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第１，５７４，９４４号、同第２，４１０，６８９号、同第２，２７８，９４７号、同第２，７２８，６６８号、同第３，５０１，３１３号、同第３，６５６，９５５号、ドイツ特許１，４２２，８６９号、特公昭５６－２４９３７号、特開昭５５－４５０１６号の各公報および明細書に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、ｐＨ、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀１モル当り１×１０$^{-7}$モル以上、５×１０$^{-5}$モル以下が好ましい。

【００８０】

本発明の写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感されることにより本発明の効果を発揮する。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシア

ニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【００８１】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン－５－オン核、チオヒダントイン核、２－チオオキサゾリジン－２，４－ジオン核、チアゾリジン－２，４－ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような５～６員異節環核を有することができる。

【００８２】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第２，６８８，５４５号、同２，９７７，２２９号、同３，３９７，０６０号、同３，５２２，０５２3号、同３，５２７，６４１号、同３，６１７，２９３号、同３，６２８，９６４号、同３，６６６，４８０号、同３，６７２，８９８号、同３，６７９，４２８3号、同３，７０３，３７７号、同３，７６９，３０１号、同３，８１４，６０９号、同３，８３７，８６２号、同４，０２６，７０７号、英国特許第１，３４４，２８１号、同１，５０７，８０３号の各明細書、特公昭４３－４９３６号、同５３－１２３７５号、特開昭５２－１１０６１８号、同５２－１０９９２５号の各公報に記載されている。

【００８３】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【００８４】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第３，６２８，９６９号、および同第４，２２５，６６６号の各明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行うことも、特開昭５８－１１３９２８号公報に記載されているように化学増感に先立って行うことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第４，２２５，６６６号明細書に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第４，１８３，７５６号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【００８５】

増感色素は、ハロゲン化銀１モル当り、4×10^{-6}～8×10^{-3}モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ０．２～１．２μｍの場合はハロゲン化銀１モル当たり約5×10^{-5}～2×10^{-3}モルがより有効である。

【００８６】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀粒子を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでも良いが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀粒子の沃化銀含有率は、基盤粒子の表面沃化銀含有率より低濃度の沃化銀含有率の沃臭化銀粒子であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀粒子のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下である。沃臭化銀粒子の添加量は、用いる基盤粒子により変化するが、基本的には銀１モルに対して、０．００５～５モル％が好ましく、より好ましくは０．１～１モル％である。

【００８７】

本発明の感光材料は支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも１層設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも１つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感色性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感色性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、またある単位感色性層中に異なる単位感色性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、ＤＩＲ化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感色性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、ドイツ国特許１，１２１，４７０号あるいは英国特許９２３，０４５号明細書に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の２層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭５７－１１２７５１号、同６２－２００３５０号、同６２－２０６５４１号、同６２－２０６５４３号の各公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL)／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

【００８８】

また特公昭５５－３４９３２号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭５６-２５７３８号、同６２－６３９３６号の各公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

また特公昭４９－１５４９５号公報に記載されているように上層を最も感光度

の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる３層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる３層から構成される場合でも、特開昭５９－２０２４６４号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【００８９】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、４層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【００９０】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が、

（ｉ）　沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、且つ

（ｉｉ）　円相当径１．０μｍ以上、粒子厚み０．１５μｍ以下であり、且つ

（ｉｉｉ）年輪構造の無い厚み０．１μｍ以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有する、

（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤である。該ハロゲン化銀乳剤は、青感性、緑感性、及び赤感性の単位感色性層のいずれか１層に含まれていればよく、あるいは複数の層に含まれていてもよい。また、各単位感色性層が感度の異なる複数の乳剤層からなる場合、該ハロゲン化銀乳剤はいずれの層に含まれていてもよいが、最も感度の高い乳剤層に含まれることが特に好ましい。

【００９１】

色再現性を改良するために、米国特許４，６６３，２７１号、同４，７０５，７４４号、同４，７０７，４３６号の各明細書、特開昭６２－１６０４４８号、同６３－８９８５０号の各公報に記載の、BL,GL,RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置すること

が好ましい。

【００９２】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は保護層を有する。保護層とは支持体から最も遠い感光層より表面側に塗設される層を指す。特開平５－３４８５７号公報には、保護層の膜厚を小さくすることにより鮮鋭度が改良できること、さらに平板粒子は光散乱度が少ないため好ましく用いられることが記されている。しかし、厚さが薄く０．１５μm以下である平板状粒子を用いた場合には粒子による光散乱度はむしろ大きくなることが検討の結果分かった。そのような場合、鮮鋭度の点から両者の併用は好ましくないと考えられるが、本発明の平板粒子を用いた場合には、厚みの薄い保護層と組み合わせることにより、高感度であり、かつ鮮鋭度の低下を抑えられることが分かった。また、保護層の膜厚を小さくすることで、円相当径の大きい平板粒子を使用する際に発生し易い定着不良を大幅に改善できることが分かった。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料では、保護層の厚みは３μm以下 であり、２μm～０．５μmであることが好ましい。保護層が二層以上から成る場合、それらの総和を保護層の厚さとする。

【００９３】

保護層を含む膜の厚さの測定は、以下の方法によって行なう。まず温度２５℃相対湿度５５％下で２日間調湿された条件下で市販の接触式膜厚測定計（Ａｎｒｉｔｓｕ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｃｏ．Ｌｔｄ．Ｋ－４０２　ＢＳＴＡＮＤ）で測定し、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の総膜厚は、試料から支持体上の塗設層を除去した前後の厚みの差により求められる。多層ハロゲン化銀カラー感光材料の各層の膜厚の測定は、走査型電子顕微鏡を用いて断面を拡大撮影することにより可能である。走査型電子顕微鏡の測定では試料を通常真空下に置いて測定しなければならず、調湿乾燥された試料の状態を維持することができないため、試料中の水分、比較的沸点の低い物質の損失があり、正しい膜厚の測定とならないことがある。このため凍結乾燥法等の試料作製法が試みられているが充分ではない。走査型電子顕微鏡の断面撮影による測定は、接触型膜厚計による総膜厚の値をもとに、乾燥試料の各層の厚みを算出するための測定手段として利用される。

【００９４】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル％であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル％含有するものである。非感光性微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が０．０１～０．５μｍが好ましく、０．０２～０．２μｍがより好ましい。

【００９５】

非感光性微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。非感光性微粒子ハロゲン化銀の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【００９６】

本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m^2以下が好ましく、4.5g/m^2以下が最も好ましい。

【００９７】

本発明に使用できる写真用添加剤もリサーチ　ディスクロージャー（ＲＤ）に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	ＲＤ17643号	ＲＤ18716号	ＲＤ307105号
１．化学増感剤	２３頁	648 頁右欄	866頁
２．感度上昇剤		648 頁右欄	
３．分光増感剤、強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～649 頁右欄	866 ～868 頁
４．増　白　剤	２４頁	647 頁右欄	868頁

５．光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤	25 ～26頁	649 頁右欄～650 頁左欄	873頁
６．バインダー	２６頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
７．可塑剤、潤滑剤	２７頁	650 頁右欄	876頁
８．塗布助剤、表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁
９．スタチツク防止剤	２７頁	650 頁右欄	876 ～877 頁
10．マット剤			878 ～879 頁

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：欧州公開特許５０２，４２４Ａ号明細書に記載の式(I)，(II)で表わされるカプラー；欧州公開特許５１３，４９６Ａ号明細書に記載の式(1)，(2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28)；欧州公開特許５６８，０３７Ａ号明細書に記載ののクレーム１の式(I) で表わされるカプラー；米国特許５，０６６，５７６号明細書のカラム１の45～55行目に記載の一般式(I) で表わされるカプラー；特開平４－２７４４２５号公報の段落0008に記載の一般式(I) で表わされるカプラー；欧州公開特許４９８，３８１Ａ１号明細書の40頁のクレーム１に記載のカプラー(特に18頁のD-35) ；欧州公開特許４４７，９６９Ａ１号明細書の４頁に記載の式(Y) で表わされるカプラー(特にY-1(17頁)，Y-54(41 頁))；米国特許４，４７６，２１９号明細書のカラム７の36～58行に記載の式(II)～(IV)で表わされるカプラー(特にII-17，19(カラム17)，II-24(カラム19))

マゼンタカプラー；特開平３－３９７３７号公報(L-57(11 頁右下)，L-68(12 頁右下)，L-77(13 頁右下)；欧州特許４５６，２５７号明細書に記載の A-4 -63(134頁)，A-4 -73，-75(139頁)；欧州特許４８６，９６５号明細書に記載のM-4，-6(26 頁)，M-7(27頁)；欧州公開特許５７１，９５９Ａ号明細書に記載のM-45(19 頁)；

特開平５－２０４１０６号公報に記載の(M-1)(6 頁);特開平４－３６２６３１号公報の段落0237に記載のM-22。

【００９８】

シアンカプラー：特開平４－２０４８４３号公報に記載のCX -1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15 (14 ～16頁)； 特開平４－４３３４５号公報に記載のC-7, 10 (35 頁), 34, 35 (37頁), (I-1), (I-17) (42 ～43頁)； 特開平６－６７３８５号公報の請求項１に記載の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【００９９】

ポリマーカプラー：特開平２－４４３４５号公報に記載のP-1,P-5(11頁)。

【０１００】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許４，３６６，２３７号、英国特許２，１２５，５７０号、欧州特許９６，８７３Ｂ号、ドイツ国特許３，２３４，５３３号の各明細書に記載のものが好ましい。

【０１０１】

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、欧州公開特許４５６，２５７Ａ１号明細書の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV) で表わされるイエローカラードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該欧州公開特許明細書に記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、 EX-1(249 頁)、 EX-7(251 頁)、米国特許４，８３３，０６９号明細書に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9（カラム8)、CC-13(カラム10)、米国特許４，８３７，１３６号明細書に記載の(2)(カラム8)、ＷＯ ９２／１１５７５号明細書のクレーム１に記載の式(A) で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。

【０１０２】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：欧州公開特許３７８，２３６Ａ１号明細書の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV) で表わされる化合物（特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51頁),T-158(58頁)）, 欧州公開特許４３６，９３８Ａ２号明細書の 7頁に記載の式(I) で表わされる化合物（特にD-49(51 頁)）、欧

州公開特許５６８，０３７Ａ号明細書に記載の式(1) で表わされる化合物（特に(23)(11 頁)）、欧州公開特許４４０，１９５Ａ２号明細書の5 ～6 頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1) ）；漂白促進剤放出化合物：欧州公開特許３１０，１２５Ａ２号明細書の5 頁に記載の式(I),(I')で表わされる化合物（特に61頁の(60), (61)） 及び特開平６－５９４１１号公報 の請求項１に記載の式(I) で表わされる化合物（特に(7)(7 頁)）； リガンド放出化合物：米国特許４，５５５，４７８号明細書のクレーム１に記載のLIG-X で表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：米国特許４，７４９，６４１号明細書のカラム３～８に記載の化合物１～6;蛍光色素放出化合物：米国特許４，７７４，１８１号明細書のクレーム１に記載のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム７～10の化合物１～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：米国特許４，６５６，１２３号明細書のカラム３に記載の式(1)、(2)、(3) で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)） 及び欧州公開特許４５０，６３７Ａ２号明細書の75頁36～38行目に記載のExZK-2; 離脱して初めて色素となる基を放出する化合物: 米国特許４，８５７，４４７号明細書のクレーム１に記載の式(I) で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1 ～Y-19）。

【０１０３】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒: 特開昭６２－２１５２７２号公報に記載のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144 頁); 油溶性有機化合物の含浸用ラテックス: 米国特許４，１９９，３６３号明細書に記載のラテックス; 現像主薬酸化体スカベンジャー: 米国特許４，９７８，６０６号明細書のカラム２の54～62行目に記載の式(I) で表わされる化合物（特にI-,(1),(2),(6),(12) （カラム４～５）、米国特許４，９２３，７８７号明細書のカラム２の５～10行目に記載の式（特に化合物１（カラム３）；ステイン防止剤: 欧州公開特許２９８３２１Ａ号明細書の４頁30～33行目に記載の式(I) ～(III),特にI-47,72,III-1,27(24 ～48頁); 褪色防止剤: 欧州公開特許２９８３２１Ａ号明細書に記載のA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69 ～118 頁), 米国特許５，１２２，４４４号明細書のカラム25～38に記載のII-1～III-23, 特にIII-10,

欧州公開特許４７１３４７Ａ号明細書の8 ～12頁に記載のI-1 ～III-4,特にII-2，米国特許５，１３９，９３１号明細書のカラム32～40に記載のA-1 ～48，特にA-39,42；　発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：欧州公開特許４１１３２４Ａ号明細書の5 ～24頁に記載のI-1 ～II-15,特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：欧州公開特許４７７９３２Ａ号明細書の24～29頁に記載のSCV-1 ～28，特にSCV-8；　硬膜剤：特開平１－２１４８４５号公報の17頁に記載のH-1,4,6,8,14，米国特許４，６１８，５７３号明細書のカラム13～23に記載の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54),特開平２－２１４８５２号公報の８頁右下に記載の式(6) で表わされる化合物(H-1～76),特にH-14，米国特許３，３２５，２８７号明細書のクレーム１に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭６２－１６８１３９号公報に記載のP-24,37,39(6～7 頁)；米国特許５，０１９，４９２号明細書のクレーム１に記載の化合物，特にカラム７の28,29；　防腐剤、防黴剤：米国特許４，９２３，７９０号明細書のカラム3 ～15に記載のI-1 ～III-43，特にII-1,9,10,18,III-25；　安定剤、かぶり防止剤：米国特許４，９２３，７９３号明細書のカラム6 ～16に記載のI-1 ～(14)，特にI-1,60,(2),(13)，米国特許４，９５２，４８３号明細書のカラム25～32に記載の化合物１～65，特に36：化学増感剤：トリフェニルホスフィン　セレニド，特開平５－４０３２４号公報に記載の化合物50；染料：特開平３－１５６４５０号公報の15～18頁に記載のa-1 ～b-20，特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27 ～29頁に記載のV-1 ～23，特にV-1，欧州公開特許４４５６２７Ａ号明細書の33～55頁に記載のF-I-1 ～F-II-43,特にF-I-11,F-II-8，欧州公開特許４５７１５３Ａ号明細書の17～28頁に記載のIII-1 ～36，特にIII-1,3，ＷＯ　８８／０４７９４号明細書に記載の８～26のDye-1 ～124 の微結晶分散体，欧州公開特許３１９９９９Ａ号明細書の６～11頁に記載の化合物１～22，特に化合物1，欧州公開特許５１９３０６Ａ号明細書に記載の式(1) ないし(3) で表わされる化合物D-1 ～87(3～28頁),米国特許４，２６８，６２２号明細書に記載の式(I) で表わされる化合物１～22（カラム３～10),米国特許４，９２３，７８８号明細書に記載の式(I) で表わされる化合物(1) ～(31)（カラム２～9)；UV吸収剤：特開昭４６－３３３５号公報に記載の式(1) で表わされる化合物(18b) ～(18r),101 ～427(６～９頁),欧州公開特許５２０９３８

Ａ号明細書に記載の式(I) で表わされる化合物(3) ～(66)(10 ～44頁) 及び式(II) で表わされる化合物HBT-1 ～10(14 頁), 欧州公開特許５２１８２３Ａ号明細書に記載の式(1) で表わされる化合物(1) ～(31) (カラム２～９)。

【０１０４】

本発明は、白黒印画紙、白黒ネガフイルム、レントゲンフイルム、一般用もしくは映画用のカラーネガフイルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フイルム、カラーペーパー、カラーポジフイルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平２－３２６１５号、実公平３－３９７８４号公報に記載されているレンズ付きフイルムユニット用に好適である。

【０１０５】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のＲＤ No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【０１０６】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μｍ以下であることが好ましく、23μｍ以下がより好ましく、18μｍ以下が更に好ましく、16μｍ以下が特に好ましい。また膜膨潤速度$T_{1/2}$は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。$T_{1/2}$は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90％を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、室温25℃、相対湿度５５％調湿下（２日）で測定した膜厚を意味し、$T_{1/2}$は、エー・グリーン (A.Green) らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.),19巻、２，124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。$T_{1/2}$は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400％が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚－膜厚）／膜厚　により計算できる。

【０１０７】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μｍ～20μｍの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500％が好ましい。

【０１０８】

本発明の感光材料は、前述のＲＤ.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【０１０９】

次に、本発明に使用されるカラーネガフイルム用の処理液について説明する。

本発明に使用される発色現像液には、特開平４－１２１７３９号公報の第９頁右上欄１行～第11頁左下欄４行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン、２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（３－ヒドロキシプロピル）アミノ〕アニリン、２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（４－ヒドロキシブチル）アミノ〕アニリンが好ましい。

【０１１０】

これらの発色現像主薬は発色現像液１リットル（以下、「Ｌ」とも表記する。）あたり0.01～0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特には0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1～３倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【０１１１】

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはＮ，Ｎ－ジ（スルホエチル）ヒドロキルアミン、モノメ

チルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキルアミン、Ｎ，Ｎ－ジ（カルボキシエチル）ヒドロキルアミンが好ましい。上記の中でも、特にＮ，Ｎ－ジ（スルホエチル）ヒドロキルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、１種または２種以上使用することが好ましい。

【０１１２】

保恒剤は１Ｌあたり0.02～0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液（処理タンク液）の1.1～３倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【０１１３】

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は１Ｌあたり0.01～0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特には0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～３倍の濃度で使用することが好ましい。

【０１１４】

また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特には10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【０１１５】

発色現像液の補充量は、感光材料１m^2あたり80～1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600mL、更には80～400mLが好ましい。

【０１１６】

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、１Ｌあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、１Ｌあたり0.015～0.03モルに設定すること

が好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、下記の式のＣが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

【０１１７】

$$C = A - W / V$$

Ｃ：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル／Ｌ）

Ａ：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル／Ｌ）

Ｗ：１m^2の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

Ｖ：１m^2の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（Ｌ）。

【０１１８】

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、１－フェニル－３－ピラゾリドンや１－フェニル－２－メチル－２－ヒドロキシメチル－３－ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や３，６－ジチア－１，８－オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【０１１９】

本発明における漂白能を有する処理液には、特開平４－１２５５５８号公報の第４頁左下欄16行～第７頁左下欄６行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

【０１２０】

漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平５－７２６９４号、同５－１７３１２号の各公報に記載のものが好ましく、特に１，３－ジアミノプロパン四酢酸、特開平５－１７３１２号公報の第７頁に記載の具体例１の化合物である第二鉄錯塩が好ましい。

【０１２１】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平４－２５１８４５号公報、同４－２６８５５２号公報、欧州特許５８８，２８９号明細書、同５９１，９３４号明細書、特開平６－２０８２１３号公報に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤と

して使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液１Ｌあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、１Ｌあたり0.2モル～１モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

【０１２２】

漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

ＣＲ＝ＣＴ（Ｖ１＋Ｖ２）／Ｖ１＋ＣＰ

ＣＲ　：補充液中の成分の濃度

ＣＴ　：母液（処理タンク液）中の成分の濃度

ＣＰ　：処理中に消費された成分の濃度

Ｖ１　：１m^2の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（mL）

Ｖ２　：１m^2の感光材料による前浴からの持ち込み量（mL）。

【０１２３】

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭５３－９５６３０号公報、ＲＤ No. 17129、米国特許３，８９３，８５８号明細書に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

漂白液には、感光材料１m^2あたり50～1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特には80～500mL、さらには100～300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行うことが好ましい。

【０１２４】

定着能を有する処理液については、特開平４－１２５５５８号公報の第７頁左下欄１０行～第８頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【０１２５】

特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平６－３０１１６９号公報

に記載の一般式（Ｉ）と（II）で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またｐ－トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平１－２２４７６２号公報に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

【０１２６】

漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【０１２７】

漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平１－３０９０５９号公報に記載のジェット撹拌を行なうことが特に好ましい。

【０１２８】

漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料１m^2あたり100～1000mLであり、好ましくは150～700mL、特に好ましくは200～600mLである。

【０１２９】

漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【０１３０】

漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には２タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5：１～１：0.5の範囲にすることが好ましく、特には0.8：１～１：0.8の範囲が好ましい。

【０１３１】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【０１３２】

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平４－１２５５８号公報の第12頁右下欄６行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わって欧州特許５０４，６０９号、同５１９，１９０号の各明細書に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平４－３６２９４３号公報に記載のＮ－メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平６－２８９５５９号公報に記載の安定液が好ましく使用できる。

【０１３３】

水洗および安定液の補充量は、感光材料１m^2あたり80～1000mLが好ましく、特には100～500mL、さらには150～300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行う処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、１，２－ベンゾイソチアゾリン－３オン、５－クロロ－２－メチルイソチアゾリン－３－オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【０１３４】

また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平３－４６６５２号、同３－５３２４６号、同３－５５５４２号、同３－１２１４４８号、同３－１２６０３０号の各公報に記載の逆浸透膜処理を行って補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【０１３５】

本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号９４－４９９２に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第２頁の（式－１）に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好

ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【０１３６】

本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第３頁右欄15行から第４頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第３頁右欄の第22行から28行に記載のフイルムプロセサーが好ましい。

【０１３７】

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第５頁右欄11行から第７頁右欄最終行までに記載されている。

本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭６３－１７４５３号公報には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平４－１９６５５号公報、同４－２３０７４８号公報には真空包装した粉末あるいは顆粒、同４－２２１９５１号公報には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭５１－６１８３７号公報、特開平６－１０２６２８号公報には錠剤、特表昭５７－５００４８５号公報にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【０１３８】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500～1500μｍの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL／m^2・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【０１３９】

次に本発明に使用されるカラー反転フイルム用の処理液について説明する。

カラー反転フイルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術

第６号（1991年４月１日）第１頁５行～第10頁５行、及び第15頁８行～第24頁２行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【０１４０】

カラー反転フイルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、Ｎ－メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかＮ－メチロールアゾール類が好ましく、Ｎ－メチロールアゾール類としては、特にＮ－メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフイルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フイルムの処理にも好ましく適用できる。

【０１４１】

上記の内容を含む好ましいカラー反転フイルムの処理剤として、イーストマンコダック社のＥ－６処理剤及び富士写真フイルム（株）のＣＲ－５６処理剤をあげることができる。

【０１４２】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

本発明で用いられる磁性体粒子は、γFe_2O_3などの強磁性酸化鉄、Co被着γFe_2O_3、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着γFe_2O_3などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS_{BET}で$20m^2/g$以上が好ましく、$30m^2/g$以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化（σs）は、好ましくは3.0×10^4～3.0×10^5A/mであり、特に好ましくは4.0×10^4～2.5×10^5mA/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-

161032に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平４－２５９９１１号公報、同５－８１６５２号公報に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【０１４３】

磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平４－２１９５６９号公報に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは-40℃～300℃、質量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、４，４_－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアナート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平６－５９３５７号公報に記載されている。

【０１４４】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平６－３５０９２号公報に記載されているように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどを用いる方法が好ましく、併用も好ましい。特開平５－０８８２８３号公報に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μｍ～10μｍ、好ましくは0.2μｍ～5μｍ、より好ましくは0.3μｍ～3μｍである。磁性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005～3g/m^2、好まし

くは0.01～2g/m^2、さらに好ましくは0.02～0.5g/m^2である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平５－３４１４３６号公報等に記載の塗布液が好ましい。

【０１４５】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも１種がモース硬度５以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイト等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイアモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層，潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、米国特許５，３３６，５８９号、同５，２５０，４０４号、同５，２２９，２５９号、同５，２１５，８７４号、欧州特許４６６，１３０号の各明細書に記載されている。

【０１４６】

次に本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号９４－６０２３(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として２，６－、１，５－、１，４－、及び２，７－ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチ

レングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは２，６－ナフタレンジカルボン酸を50モル％～100モル％含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン　２，６－ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【０１４７】

次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくは（Tg－20）℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上 200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO_2やSb_2O_5等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【０１４８】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【０１４９】

次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焔処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オ

ゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焔処理、コロナ処理、グロー処理である。

【０１５０】

次に下塗法について述べると、単層でもよく２層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとｐ－クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタールアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－Ｓ－トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO_2、TiO_2、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01～10μｍ）をマット剤として含有させてもよい。

【０１５１】

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【０１５２】

帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO_2、SnO_2、Al_2O_3、In_2O_3、SiO2、MgO、BaO、MoO_3、V_2O_5の中から選ばれた少なくとも１種の体積抵抗率が$10^7\Omega$・cm以下、より好ましくは$10^5\Omega$・cm以下である粒子サイズ0.001～1.0μｍ結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5～500mg/m^2が好ましく特に好ましくは10～350mg/m^2である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300～100/1が好ましく、より好ましくは1/100～100/5である。

【０１５３】

本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【０１５４】

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【０１５５】

本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1又は5/5(モル比)）、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8～10μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9～1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために0.8μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2μm)、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1（モル比）、0.3μm））、ポリスチレン粒子（0.25μm）、コロイダルシリカ（0.03μm）が挙げられる。

【０１５６】

次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【０１５７】

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平１－３１２５３７号公報、同１－３１２５３８号公報に記載されている。特に25℃、25％RHでの抵抗が$10^{12}\Omega$以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズにおける25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm^3以下好ましくは25cm^3以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの質量は5g～15gが好ましい。

【０１５８】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフイルムを送り出すパトローネでもよい。またフイルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフイルム送り出し方向に回転させることによってフイルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらは米国特許４，８３４，３０６号、同５，２２６，６１３号の各明細書に開示されている。本発明に用いられる写真フイルムは現像前のいわゆる生フイルムでもよいし、現像処理された写真フイルムでもよい。又、生フイルムと現像済みの写真フイルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【０１５９】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフイルムとしても好適であり、富士写真フイルム（株）（以下、富士フイルムという）製NEXIA A 、NEXIA F 、NEXIA H （順にISO 200/100/400 ）のようにフイルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフイルムは、富士フイルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士

フイルム製フジカラー写ルンですスーパースリムのようなレンズ付きフイルムにも好適である。

【０１６０】

これらにより撮影されたフイルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【０１６１】

(1)受付（露光済みカートリッジフイルムをお客様からお預かり）　(2)デタッチ工程（カートリッジから、フイルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）(3)フイルム現像　(4)リアタッチ工程(現像済みのネガフイルムを、もとのカートリッジに戻す）　(5)プリント（C/H/P３タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フイルム製SUPER FA8 〕に連続自動プリント）　(6)照合・出荷(カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

【０１６２】

これらのシステムとしては、富士フイルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フイルムデジタルラボシステム　フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフイルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR / PP3008A/ PP1828AR/ PP1828A/ PP1258AR/ PP1258A/ PP728AR/ PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAIIである。フロンティアシステムでは、スキャナー＆イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター＆ペーパープロセサー LP-1000Pもしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フイルムのDT200/ DT100 及びAT200/ AT100 が好ましい。

【０１６３】

APシステムは、富士フイルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Al

addin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフイルムを直接装填したり、ネガフイルム、ポジフイルム、プリントの画像情報を、35mmフイルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフイルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピー（登録商標）ディスクやZipディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【０１６４】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフイルムを富士フイルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フイルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フイルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フイルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピー（登録商標）ディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フイルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フイルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【０１６５】

現像済みのAPシステムカートリッジフイルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【０１６６】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例１

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

【０１６７】

１）第１層及び下塗り層

厚さ９０μmのポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力２．６６×１０Ｐａ、雰囲気気体中のH_2O分圧７５％、放電周波数３０ｋＨｚ、出力２５００Ｗ、処理強度０．５ｋＶ・Ａ・分／m^2でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第１層として下記組成の塗布液を特公昭５８－４５８９号公報に記載のバー塗布法を用いて、５mL／m^2の塗布量で塗布した。

【０１６８】

導電性微粒子分散液（SnO_2／Sb_2O_5粒子濃度１０％の水分散液．１次粒子径０．００５μmの２次凝集体でその平均粒径が０．０５μm）	５０　質量部
ゼラチン	０．５　質量部
水	４９　質量部
ポリグリセロールポリグリシジルエーテル	０．１６質量部
ポリ（重合度２０）オキシエチレンソルビタンモノラウレート	０．１　質量部

さらに、第１層を塗設後、直径２０ｃｍのステンレス巻芯に巻付けて、１１０℃（ＰＥＮ支持体のＴｇ：１１９℃）で４８時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第１層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、１０mL／m^2の塗布量で塗布した。

【０１６９】

ゼラチン	１．０１　質量部
サリチル酸	０．３０　質量部
レゾルシン	０．４０　質量部
ポリ（重合度１０）オキシエチレンノニルフェニルエーテル	０．１１　質量部
水	３．５３　質量部

メタノール　　８４．５７　質量部

ｎ－プロパノール　　１０．０８　質量部

さらに、後述する第２、第３層を第１層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を支持体に対して反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【０１７０】

２）第２層（透明磁気記録層）

(i)　磁性体の分散

Ｃｏ被着γ－Fe_2O_3磁性体（平均長軸長：０．２５μｍ、S_{BET}：３９m^2／ｇ、Ｈｃ：６．５６×１０^4Ａ／ｍ、σＳ：７７．１Ａm^2／ｋｇ、σｒ：３７．４Ａm^2／ｋｇ）１１００質量部、水２２０質量部及びシランカップリング剤〔３－（ポリ（重合度１０）オキシエチニル）オキシプロピル　トリメトキシシラン〕１６５質量部を添加して、オープンニーダーで３時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を７０℃で１昼夜乾燥し水を除去した後、１１０℃で１時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【０１７１】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて４時間混練した。

【０１７２】

上記表面処理済み磁気粒子	８５５　ｇ
ジアセチルセルロース	２５．３　ｇ
メチルエチルケトン	１３６．３　ｇ
シクロヘキサノン	１３６．３　ｇ

さらに、以下の処方で、サンドミル（１／４Ｇのサンドミル）にて２０００ｒｐｍ、４時間微細分散した。メディアは１ｍｍϕのガラスビーズを用いた。

【０１７３】

上記混練液	４５　ｇ
ジアセチルセルロース	２３．７　ｇ
メチルエチルケトン	１２７．７　ｇ
シクロヘキサノン	１２７．７　ｇ

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

【０１７４】

（ii）　磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	６７４　ｇ
ジアセチルセルロース溶液	２４２８０　ｇ

（固形分４．３４％、溶媒:メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）

シクロヘキサノン	４６　ｇ

これらを混合した後、ディスパーにて撹拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

【０１７５】

以下の処方で本発明のα－アルミナ研磨材分散液を作製した。

（ａ）スミコランダムＡＡ－１．５（平均１次粒子径１．５μｍ，比表面積１．３m^2／ｇ）

粒子分散液の作製

スミコランダムＡＡ－１．５	１５２ｇ
シランカップリング剤ＫＢＭ９０３（信越シリコーン社製）	０．４８ｇ
ジアセチルセルロース溶液	２２７．５２ｇ

（固形分４．５％、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル（１／４Ｇのサンドミル）を用いて８００ｒｐｍ、４時間微細分散した。メディアは１ｍｍφのジルコニアビーズを用いた。

【０１７６】

（ｂ）コロイダルシリカ粒子分散液（微小粒子）

日産化学（株）製の「ＭＥＫ－ＳＴ」を使用した。

これは、メチルエチルケトンを分散媒とした、平均１次粒子径０．０１５μｍのコロイダルシリカの分散液であり、固形分は３０％である。

【０１７７】

（iii）　第２層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液	１９０５３　ｇ

ジアセチルセルロース溶液　　２６４　ｇ

（固形分４．５％、溶媒:メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）

コロイダルシリカ分散液「MEK－ＳＴ」［分散液ｂ］　　１２８　ｇ

（固形分３０％）

ＡＡ－１．５分散液［分散液ａ］　　１２　ｇ

ミリオネートＭＲ－４００(日本ポリウレタン(株)製)　希釈液　２０３　ｇ

（固形分２０％、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン＝１/１）

メチルエチルケトン　　１７０　ｇ

シクロヘキサノン　　１７０　ｇ

上記を混合・撹拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量２９．３mL／m^2になるように塗布した。乾燥は１１０℃で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは１．０μｍだった。

【０１７８】

３）第３層（高級脂肪酸エステル滑り剤含有層）

（ｉ）　滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を１００℃加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

ア液

下記化合物　　３９９　質量部

$C_6H_{13}CH(OH)(CH_2)_{10}COOC_{50}H_{101}$

下記化合物　　１７１　質量部

$n-C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$

シクロヘキサノン　　８３０　質量部

イ液

シクロヘキサノン　　８６００　質量部

（ｉｉ）　球状無機粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状無機粒子分散液［ｃ１］を作製した。

【０１７９】

イソプロピルアルコール　　９３．５４　質量部

シランカップリング剤ＫＢＭ９０３（信越シリコーン社製）

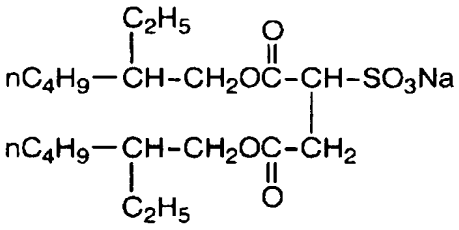
化合物１－１：（CH_3O）$_3$Ｓｉ－（CH_2）$_3$－NH_2）

５．５３　質量部

化合物１　　２．９３　質量部

【化１】

化合物１



シーホスタＫＥＰ５０　　８８．００　質量部

（非晶質球状シリカ、平均粒子径０．５μｍ、日本触媒（株）製）

上記処方にて１０分間撹拌後、更に以下を追添する。

ジアセトンアルコール　　２５２．９３　質量部

上記液を氷冷・撹拌しながら、超音波ホモジナイザー「ＳＯＮＩＦＩＥＲ４５０（ＢＲＡＮＳＯＮ（株）　製）」を用いて３時間分散し、球状無機粒子分散液ｃ１を完成させた。

【０１８０】

（iii）　球状有機高分子粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液［ｃ２］を作製した。

ＸＣ９９－Ａ８８０８（東芝シリコーン（株）製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径０．９μｍ）　　６０　質量部

メチルエチルケトン　　１２０　質量部

シクロヘキサノン　　１２０　質量部

（固形分２０％、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）

氷冷・撹拌しながら、超音波ホモジナイザー「ＳＯＮＩＦＩＥＲ４５０（ＢＲＡＮＳＯＮ（株）製）」を用いて２時間分散し球状有機高分子粒子分散液ｃ２を完成させた。

【０１８１】

（iv）　第３層塗布液の作製

前述、滑り剤分散原液５４２ｇに下記を加え第３層塗布液とした。

ジアセトンアルコール	５９５０　ｇ
シクロヘキサノン	１７６　ｇ
酢酸エチル	１７００　ｇ
上記シーホスタＫＥＰ５０分散液［ｃ１］	５３．１　ｇ
上記球状有機高分子粒子分散液［ｃ２］	３００　ｇ
ＦＣ４３１	２．６５　ｇ
（３Ｍ（株）製、固形分５０％、溶剤：酢酸エチル）	
ＢＹＫ３１０	５．３　ｇ
（ＢＹＫケミジャパン（株））製、固形分含有率２５％）	

上記第３層塗布液を第２層の上に１０．３５mL／m^2の塗布量で塗布し、１１０℃で乾燥後、更に９７℃で３分間後乾燥した。

【０１８２】

４）感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の支持体に対して反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフイルム試料１０１を作成した。

（感光層の組成）

各成分に対応する数字は、ｇ／m^2単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【０１８３】

（試料１０１）

第１層（第１ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	０．０７４
平均サイズ０．０７μｍの沃臭化銀粒子	銀	０．０１０
ゼラチン		０．７４０
ＥｘＭ－１		０．０６８
ＥｘＣ－１		０．００２
ＥｘＣ－３		０．００２

Ｃｐｄ－２		０．００１
Ｆ－８		０．００１
ＨＢＳ－１		０．０９９
ＨＢＳ－２		０．０１３。

【０１８４】

第２層（第２ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	０．０９４
ゼラチン		０．６６７
ＥｘＦ－１		０．００２
Ｆ－８		０．００１
ＥｘＦ－７の固体分散物		０．１００
ＥｘＹ－１		０．０３９
ＨＢＳ－１		０．０４５。

【０１８５】

第３層（中間層）

ＥｘＣ－２		０．０５０
Ｃｐｄ－１		０．０８９
ポリエチルアクリレートラテックス		０．２００
ＨＢＳ－１		０．０５４
ゼラチン		０．４５８。

【０１８６】

第４層（低感度赤感乳剤層）

Ｅｍ－Ｃ	銀	０．３２０
Ｅｍ－Ｄ	銀	０．４１４
ＥｘＣ－１		０．３５４
ＥｘＣ－２		０．０１４
ＥｘＣ－３		０．０９３
ＥｘＣ－４		０．１９３
ＥｘＣ－５		０．０３４

ＥｘＣ－６	０．０１５
ＥｘＣ－８	０．０５３
ＥｘＣ－９	０．０２０
Ｃｐｄ－２	０．０２５
Ｃｐｄ－４	０．０２５
Ｃｐｄ－７	０．０１５
ＵＶ－２	０．０２２
ＵＶ－３	０．０４２
ＵＶ－４	０．００９
ＵＶ－５	０．０７５
ＨＢＳ－１	０．２７４
ＨＢＳ－５	０．０３８
ゼラチン	２．７５７。

【０１８７】

第５層（中感度赤感乳剤層）

Ｅｍ－Ｂ	銀　１．１５２
ＥｘＭ－５	０．０１１
ＥｘＣ－１	０．３０４
ＥｘＣ－２	０．０５７
ＥｘＣ－３	０．０２０
ＥｘＣ－４	０．１３５
ＥｘＣ－５	０．０１２
ＥｘＣ－６	０．０３９
ＥｘＣ－８	０．０１６
ＥｘＣ－９	０．０７７
Ｃｐｄ－２	０．０５６
Ｃｐｄ－４	０．０３５
Ｃｐｄ－７	０．０２０
ＨＢＳ－１	０．１９０

ゼラチン		１．３４６。

【０１８８】

第６層（高感度赤感乳剤層）

Ｅｍ－Ａ	銀	０．９３２
ＥｘＭ－５		０．１５６
ＥｘＣ－１		０．０６６
ＥｘＣ－３		０．０１５
ＥｘＣ－６		０．０２７
ＥｘＣ－８		０．１１４
ＥｘＣ－９		０．０８９
ＥｘＣ－１０		０．１０７
ＥｘＹ－３		０．０１０
Ｃｐｄ－２		０．０７０
Ｃｐｄ－４		０．０７９
Ｃｐｄ－７		０．０３０
ＨＢＳ－１		０．３１４
ＨＢＳ－２		０．１２０
ゼラチン		１．２０６。

【０１８９】

第７層（中間層）

Ｃｐｄ－１		０．０７８
Ｃｐｄ－６		０．３６９
ＥｘＦ－４の固体分散物		０．０３０
ＨＢＳ－１		０．０４８
ポリエチルアクリレートラテックス		０．０８８
ゼラチン		０．７３９。

【０１９０】

第８層（赤感層へ重層効果を与える層）

Ｅｍ－Ｅ	銀	０．４０８

Ｃｐｄ－４	０．０３４
ＥｘＭ－２	０．１２１
ＥｘＭ－３	０．００２
ＥｘＭ－４	０．０３５
ＥｘＹ－１	０．０１８
ＥｘＹ－４	０．０３８
ＥｘＣ－７	０．０３６
ＨＢＳ－１	０．３４３
ＨＢＳ－３	０．００６
ＨＢＳ－５	０．０３０
ゼラチン	０．８８４。

【０１９１】

第９層（低感度緑感乳剤層）

Ｅｍ－Ｈ	銀	０．２７６
Ｅｍ－Ｉ	銀	０．２３８
Ｅｍ－Ｊ	銀	０．３２５
ＥｘＭ－２		０．３４４
ＥｘＭ－３		０．０５５
ＥｘＹ－１		０．０１８
ＥｘＹ－３		０．０１４
ＥｘＣ－７		０．００４
ＨＢＳ－１		０．５０５
ＨＢＳ－３		０．０１２
ＨＢＳ－４		０．０９５
ＨＢＳ－５		０．０５５
Ｃｐｄ－５		０．０１０
Ｃｐｄ－７		０．０２０
ゼラチン		１．３８２。

【０１９２】

第１０層（中感度緑感乳剤層）

Ｅｍ－Ｇ	銀	０．４３９
ＥｘＭ－２		０．０４６
ＥｘＭ－３		０．０３３
ＥｘＭ－５		０．０１９
ＥｘＹ－３		０．００６
ＥｘＣ－６		０．０１０
ＥｘＣ－７		０．０１１
ＥｘＣ－８		０．０１０
ＥｘＣ－９		０．００９
ＨＢＳ－１		０．０４６
ＨＢＳ－３		０．００２
ＨＢＳ－４		０．０３５
ＨＢＳ－５		０．０２０
Ｃｐｄ－５		０．００４
Ｃｐｄ－７		０．０１０
ゼラチン		０．４４６。

【０１９３】

第１１層（高感度緑感乳剤層）

Ｅｍ－Ｆ	銀	０．４９７
Ｅｍ－Ｈ	銀	０．２８６
ＥｘＣ－６		０．００７
ＥｘＣ－８		０．０１２
ＥｘＣ－９		０．０１４
ＥｘＭ－１		０．０１９
ＥｘＭ－２		０．０５６
ＥｘＭ－３		０．０１３
ＥｘＭ－４		０．０３４
ＥｘＭ－５		０．０３９

ＥｘＭ－６		０．０２１
ＥｘＹ－３		０．００５
Ｃｐｄ－３		０．００５
Ｃｐｄ－４		０．００７
Ｃｐｄ－５		０．０１０
Ｃｐｄ－７		０．０２０
ＨＢＳ－１		０．２４８
ＨＢＳ－３		０．００３
ＨＢＳ－４		０．０９４
ＨＢＳ－５		０．０３７
ポリエチルアクリレートラテックス		０．０９９
ゼラチン		０．９５０。

【０１９４】

第１２層（イエローフィルター層）

Ｃｐｄ－１		０．０９０
ＥｘＦ－２の固体分散物		０．０７０
ＥｘＦ－５の固体分散物		０．０１０
ＥｘＦ－６		０．０１０
ＨＢＳ－１		０．０５５
ゼラチン		０．５８９。

【０１９５】

第１３層（低感度青感乳剤層）

Ｅｍ－Ｍ	銀	０．３００
Ｅｍ－Ｎ	銀	０．２６０
Ｅｍ－Ｏ	銀	０．１１２
ＥｘＣ－１		０．０２７
ＥｘＣ－７		０．０１３
ＥｘＹ－１		０．００２
ＥｘＹ－２		０．８９０

ＥｘＹ－４		０．０５８
Ｃｐｄ－２		０．１００
Ｃｐｄ－３		０．００４
ＨＢＳ－１		０．２２２
ＨＢＳ－５		０．０７４
ゼラチン		１．５５３。

【０１９６】

第１４層（高感度青感乳剤層）

Ｅｍ－Ｌ	銀	０．７１４
ＥｘＹ－２		０．２１１
ＥｘＹ－４		０．０６８
Ｃｐｄ－２		０．０７５
Ｃｐｄ－３		０．００１
Ｃｐｄ－７		０．０３０
ＨＢＳ－１		０．１２４
ゼラチン		０．６７８。

【０１９７】

第１５層（第１保護層）

平均サイズ０．０７μｍの沃臭化銀粒子	銀	０．２７８
ＵＶ－１		０．１６７
ＵＶ－２		０．０６６
ＵＶ－３		０．０９９
ＵＶ－４		０．０１３
ＵＶ－５		０．１６０
Ｆ－１１		０．００８
ＥｘＦ－３		０．００３
Ｓ－１		０．０７７
ＨＢＳ－１		０．１７５
ＨＢＳ－４		０．０１７

ゼラチン　　１．２９７。

【０１９８】

第１６層（第２保護層）

Ｈ－１	０．４００
Ｂ－１（直径１．７μｍ）	０．０５０
Ｂ－２（直径１．７μｍ）	０．１５０
Ｂ－３	０．０２９
Ｓ－１	０．２００
ゼラチン	０．７４８

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、Ｗ－１ないしＷ－１１、Ｂ－４ないしＢ－６、Ｆ－１ないしＦ－１９及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【０１９９】

有機固体分散染料の分散物の調製

第１２層のＥｘＦ－２を次の方法で分散した。

ＥｘＦ－２のウエットケーキ（１７．６質量％の水を含む）	２．８００ｋｇ
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム（３１質量％水溶液）	０．３７６ｋｇ
Ｆ－１５（７％水溶液）	０．０１１ｋｇ
水	４．０２０ｋｇ
計	７．２１０ｋｇ。

【０２００】

（ＮａＯＨでｐＨ＝７．２に調整）

上記組成のスラリーをディゾルバーで撹拌して粗分散した後、アジテータミルＬＭＫ－４を用い、周速１０ｍ／ｓ、吐出量０．６ｋｇ／ｍｉｎ、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズ充填率８０％で分散液の吸光度比が０．２９になるまで分散し、微粒子固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は０．２９μｍであった。同様にして、ＥｘＦ－４およびＥｘＦ－７の固体分散物を得た。染料微粒子の平

均粒径はそれぞれ、０．２８μｍ、０．４９μｍであった。ＥｘＦ－５は欧州公開特許５４９，４８９Ａ号明細書の実施例１に記載の微小析出（Ｍｉｃｒｏｐｒｅｃｉｐｉｔａｔｉｏｎ）分散方法により分散した。平均粒径は０．０６μｍであった。

【０２０１】

上記感材で使用する乳剤の特性を表１～表４に示す。

【０２０２】

【表１】

表　1:乳剤Em-A～Em-Oに含まれるハロゲン化銀粒子の特性

	使　用　層	全粒子数の50%以上を占めるハロゲン化銀粒子の形状	平均球相当径（μm）	平均円相当径（μm）/変動係数（%）	平均厚み（μm）/変動係数（%）	平均アスペクト比	(111)主表面平板粒子が全投影面積に占める割合（%）	(111)主表面平板粒子のコア部の平均厚み（μm）	コア部の年輪構造
Em-A	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.69/35	0.20/16	8.5	91	0.13	有り
Em-B	中感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.69	1.14/35	0.17/15	6.7	90	0.12	有り
Em-C	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.48	0.89/17	0.09/12	10	99	0.11	有り
Em-D	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.31	0.40/20	0.09/9.3	4.5	98	0.09	有り
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	(111)主表面平板粒子	0.78	1.33/30	0.18/18	7.4	90	0.12	有り
Em-F	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	1.00	1.74/34	0.22/16	7.9	91	0.13	有り
Em-G	中感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.23/40	0.18/18	6.8	90	0.12	有り
Em-H	高低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.16/31	0.20/15	5.8	91	0.12	有り
Em-I	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.55	0.79/30	0.14/13	5.5	97	0.13	有り
Em-J	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.44	0.53/30	0.17/18	3.2	97	0.10	有り
Em-L	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	1.30	2.20/24	0.34/22	7	98	0.14	無し
Em-M	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	0.81	1.10/30	0.23/18	4.7	97	0.13	有り
Em-N	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	0.40	0.55/32	0.13/16	4.6	96	0.11	有り
Em-O	低感度青感層	(100)主表面立方体粒子	0.21	0.21/20	0.21/20	1	0	-	-

【０２０３】

【表２】

表 2:乳剤Em-A～Em-Oに含まれるハロゲン化銀粒子の粒子内ハロゲン組成構造

	使用層	全粒子数の50%以上を占める粒子の形状	粒子内のハロゲン組成構造(粒子の中心から記載)とその銀量比率(%) 〈〉内はエピタキシャル接合部
Em-A	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(11%)AgBr/(35%)$AgBr_{97}I_3$/(18%)AgBr/(9%)$AgBr_{62}I_{38}$/(27%)AgBr
Em-B	中感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(7%)AgBr/(31%)$AgBr_{97}I_3$/(16%)AgBr/(12%)$AgBr_{62}I_{38}$/(34%)AgBr
Em-C	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(1%)AgBr/(77%)$AgBr_{99}I_1$/(9%)$AgBr_{95}I_5$/(13%)〈$AgBr_{63}Cl_{35}I_2$〉
Em-D	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(57%)AgBr/(14%)$AgBr_{96}I_4$/(29%)〈$AgBr_{57}Cl_{41}I_2$〉
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	(111)主表面平板粒子	(13%)AgBr/(36%)$AgBr_{97}I_3$/(7%)AgBr/(11%)$AgBr_{62}I_{38}$/(33%)AgBr
Em-F	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(11%)AgBr/(35%)$AgBr_{97}I_3$/(18)AgBr/(4%)AgI/(32)AgBr
Em-G	中感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(7%)AgBr/(31%)$AgBr_{97}I_3$/(15%)AgBr/(14%)$AgBr_{62}I_{38}$/(33%)AgBr
Em-H	高低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(14%)AgBr/(36%)$AgBr_{97}I_3$/(7%)AgBr/(11%$AgBr_{62}I_{38}$/(32%)AgBr
Em-I	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(15%)AgBr/(44%)$AgBr_{97}I_3$/(11%)AgBr/(5%)AgI/(25%)AgBr
Em-J	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(60%)AgBr/(2%)AgI/(38%)AgBr
Em-L	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	(8%)AgBr/(10%)$AgBr_{95}I_5$/(52%)$AgBr_{93}I_7$/(11%)AgBr/(2%)AgI/(17%)AgBr
Em-M	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	(12%)AgBr/(43%)$AgBr_{90}I_{10}$/(14%)AgBr/(2%)AgI/(29%)AgBr
Em-N	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	(58%)AgBr/(4%)AgI/(38%)AgBr
Em-O	低感度青感層	(100)主表面立方体粒子	(6%)AgBr/(94%)$AgBr_{96}I_4$

【０２０４】

【表３】

表　３：乳剤Em-A～Em-Oに用いた増感色素とドーパント

	使　用　層	増感色素	ドーパント
Em-A	高感度赤感層	1，3，4	K_2IrCl_6，$K_4Fe(CN)_6$
Em-B	中感度赤感層	2，3，4	K_2IrCl_6，$K_2IrCl_5(H_2O)$，$K_4Ru(CN)_6$
Em-C	低感度赤感層	1，3，4	K_2IrCl_6，$K_4Fe(CN)_6$
Em-D	低感度赤感層	1，3，4	K_2IrCl_6，$K_4Fe(CN)_6$
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	5，10	$K_4Fe(CN)_6$
Em-F	高感度緑感層	5，6，9	$K_4Ru(CN)_6$
Em-G	中感度緑感層	5，6，9	K_2IrCl_6，$K_4Fe(CN)_6$
Em-H	高低感度緑感層	5，6，7，8，9	K_2IrCl_6，$K_4Fe(CN)_6$
Em-I	低感度緑感層	6，8，9	K_2IrCl_6
Em-J	低感度緑感層	5，6，7	K_2IrCl_6，$K_4Fe(CN)_6$
Em-L	高感度青感層	12	-
Em-M	低感度青感層	14	-
Em-N	低感度青感層	12，13	-
Em-O	低感度青感層	11，13	K_2IrCl_6

【０２０５】

【表４】

表　4:乳剤Em-A～Em-Oに含まれるハロゲン化銀粒子の特性

	使用層	平均沃化銀含有率（モル%）/粒子間変動係数(%)	粒子表面の平均沃化銀含有率（モル%）	平均塩化銀含有率（モル%）/粒子間変動係数(%)	粒子表面の平均塩化銀含有率（モル%）	平均双晶面間隔(μm)/変動係数(%)	側面における(100)面比率(%)	全粒子の中で下記要件Aを満たす粒子数の割合(%)
Em-A	高感度赤感層	4.7/10	3.90	0	0	0.011/30	20	5
Em-B	中感度赤感層	6.7/11	5.00	0	0	0.010/30	30	6
Em-C	低感度赤感層	1.5/10	3.70	4.7/8.0	16	0.010/31	25	2
Em-D	低感度赤感層	1.1/11	5.00	12/9.0	23	0.009/29	25	0
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	5.2/10	5.90	0	0	0.012/30	35	2
Em-F	高感度緑感層	4.7/10	3.90	0	0	0.012/30	20	3
Em-G	中感度緑感層	7.3/13	5.60	0	0	0.010/30	30	1
Em-H	高低感度緑感層	5.5/14	5.97	0	0	0.011/30	30	2
Em-I	低感度緑感層	5.4/12	7.39	0	0	0.016/32	20	1
Em-J	低感度緑感層	2.7/14	5.68	0	0	0.016/32	35	0
Em-L	高感度青感層	5.7/8.0	5.50	0	0	0.017/33	20	7
Em-M	低感度青感層	6.8/9.0	1.90	0	0	0.019/30	30	3
Em-N	低感度青感層	3.7/10	5.50	0	0	0.020/31	30	1
Em-O	低感度青感層	1.9/9.0	4.50	0	0	-	-	1

要件A:(111)面を主表面とする沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、かつ円相当径1.0μm以上、粒子厚み0.15μm以下であり、かつ、年輪構造の無い厚み0.1μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有する。

【０２０６】

いずれの乳剤も表３記載の分光増感色素を最適量添加され、いずれの乳剤も最

適に金増感、硫黄増感されている。

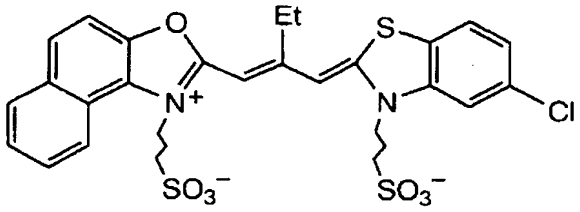
【０２０７】

表３に記載の増感色素を以下に示す。

【０２０８】

【化２】

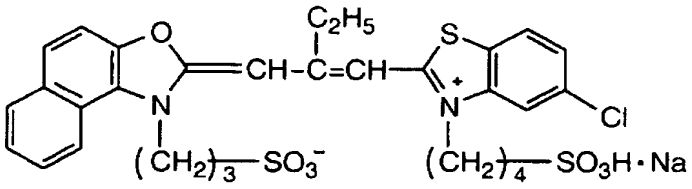
増感色素 1



【０２０９】

【化３】

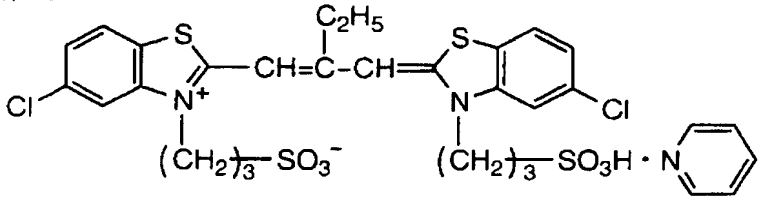
増感色素 2



【０２１０】

【化４】

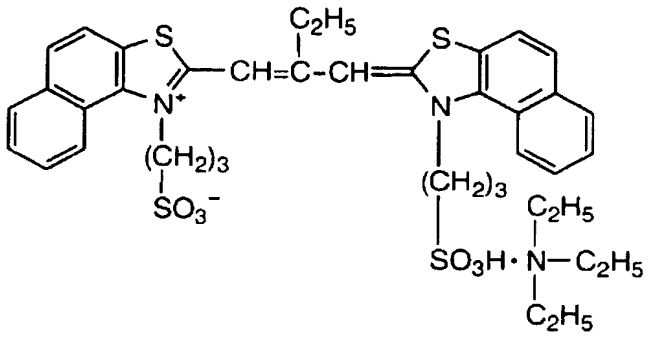
増感色素 3



【０２１１】

【化５】

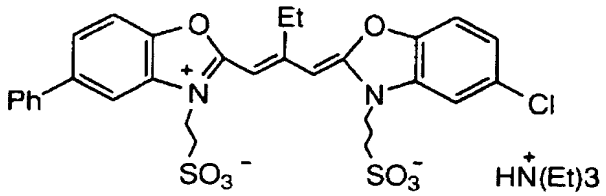
増感色素 4



【０２１２】

【化６】

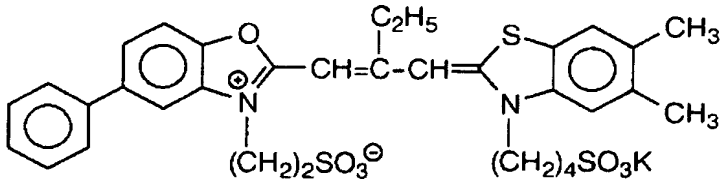
増感色素 5



【０２１３】

【化７】

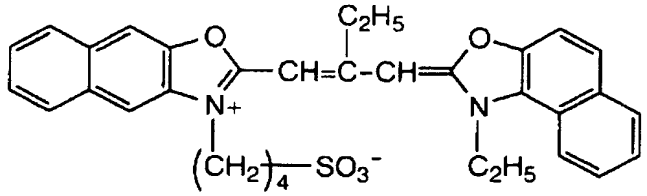
増感色素 6



【０２１４】

【化８】

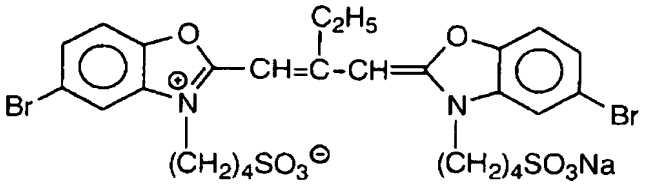
増感色素 7



【０２１５】

【化９】

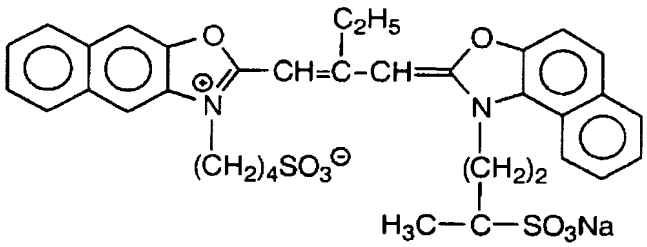
増感色素 8



【０２１６】

【化１０】

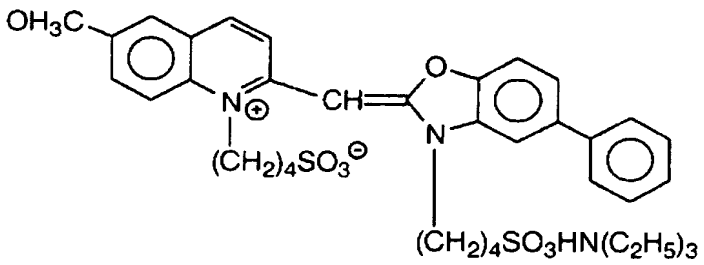
増感色素 9



【０２１７】

【化１１】

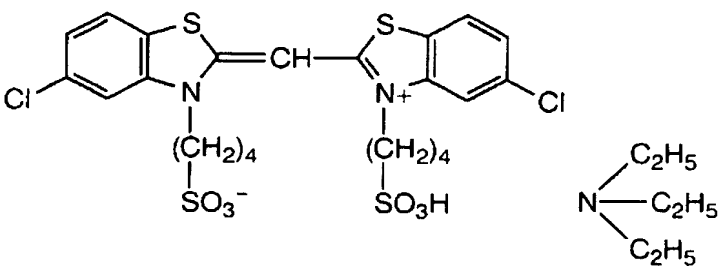
増感色素 10



【０２１８】

【化１２】

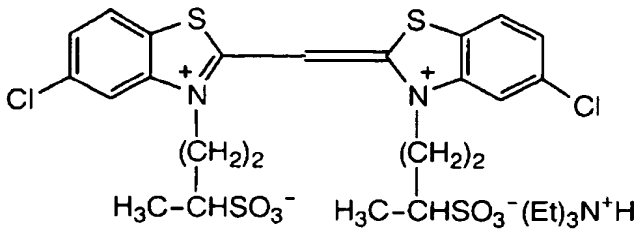
増感色素 11



【０２１９】

【化１３】

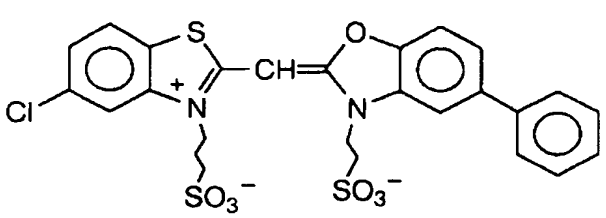
増感色素 12



【０２２０】

【化１４】

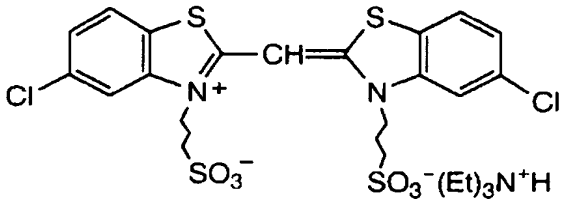
増感色素 13



【０２２１】

【化１５】

増感色素 14



【０２２２】

平板粒子の調製には特開平１－１５８４２６号公報記載の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

乳剤Ｋ～Ｏは粒子調製時に還元増感されている。

乳剤Ａ～Ｃ、Ｊは特開平６－１１７８２号公報記載の実施例に従いヨウドイオン放出剤を使用して転位導入している。

乳剤Ｅは特開平１０－４３５７０号公報記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別チャンバーで添加直前に調整した沃化銀微粒子を使用して転位導入している。

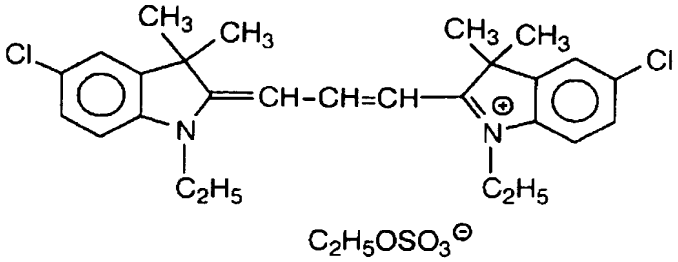
【０２２３】

以下、各層に用いた化合物を示す。

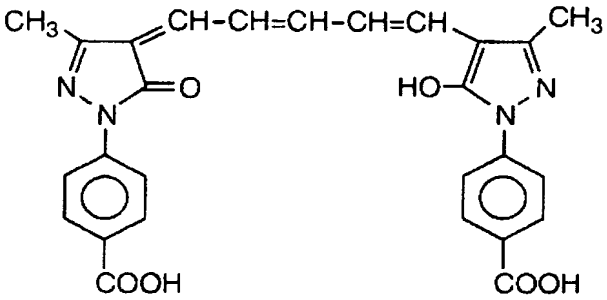
【０２２４】

【化１６】

ExF-1



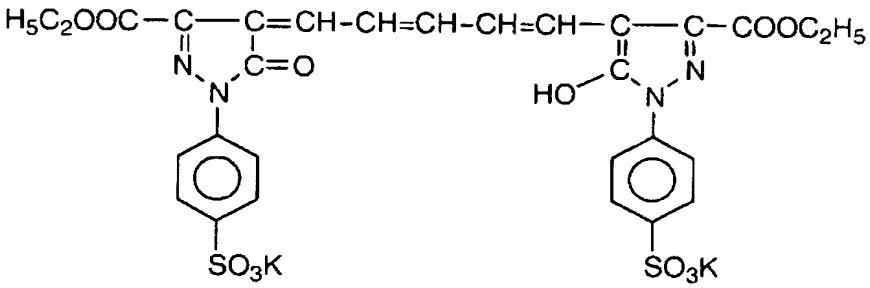
ExF-2



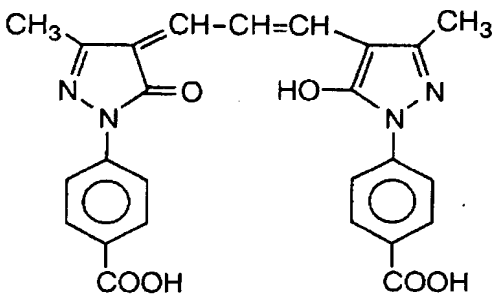
【０２２５】

【化１７】

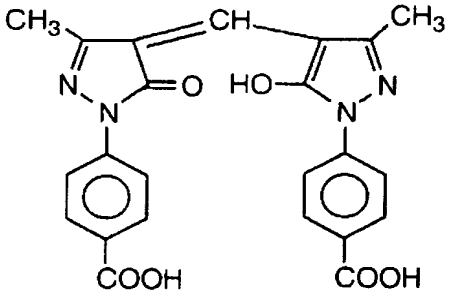
ExF-3



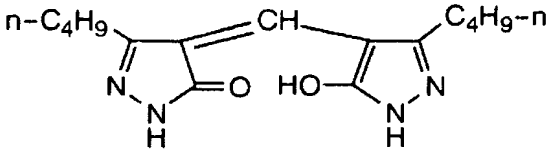
ExF-4



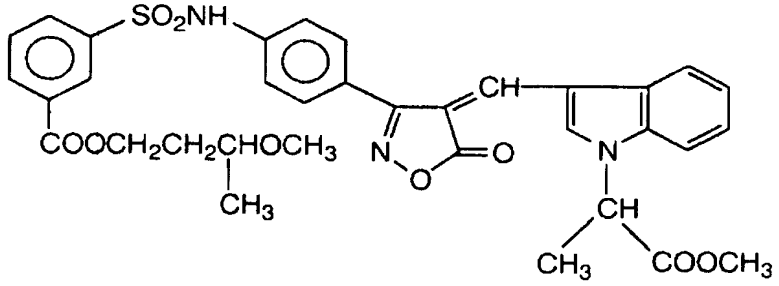
ExF-5



ExF-6



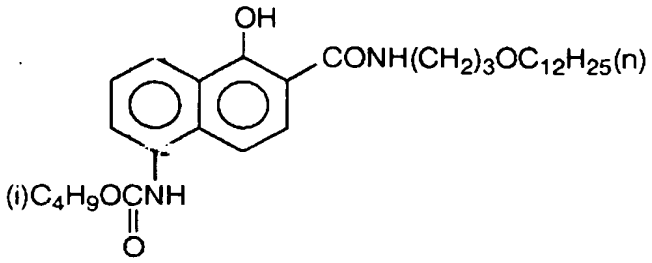
ExF-7



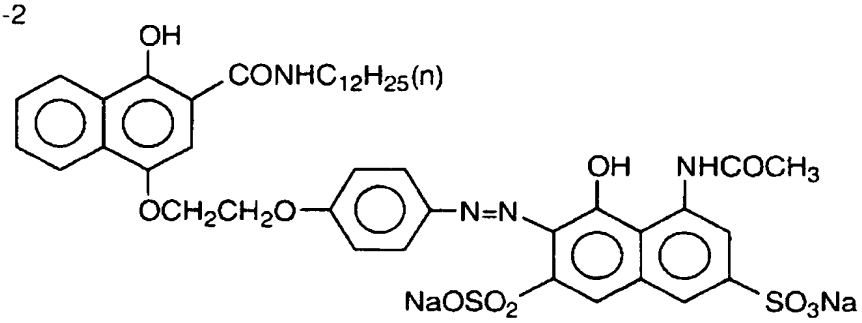
【０２２６】

【化１８】

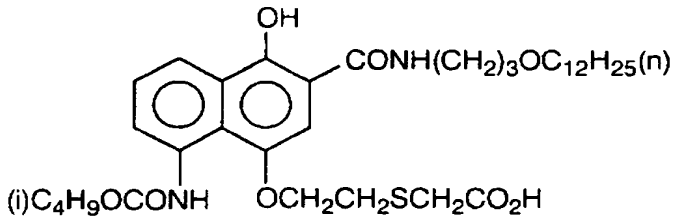
ExC-1



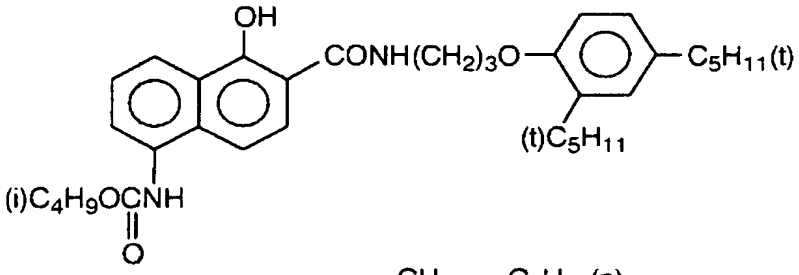
ExC-2



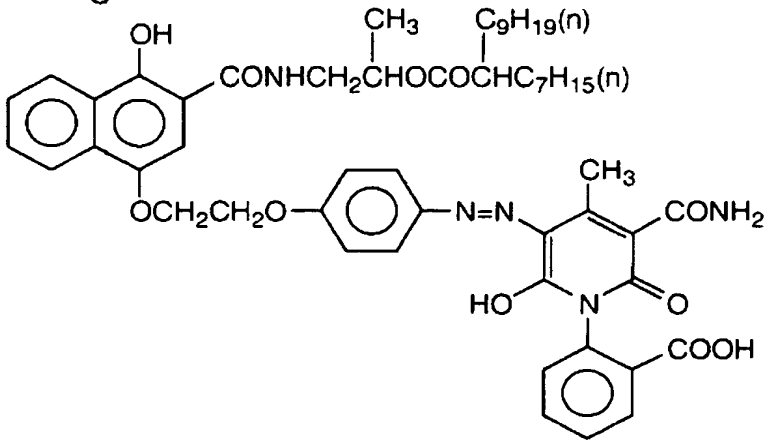
ExC-3



ExC-4



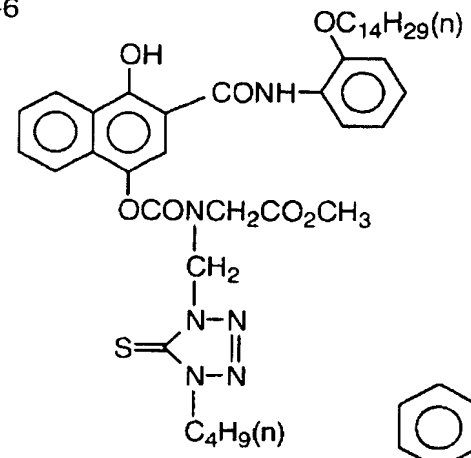
ExC-5



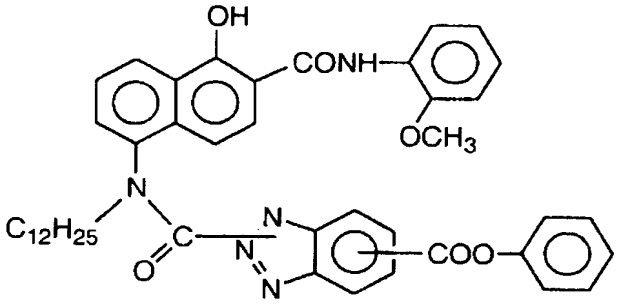
【０２２７】

【化１９】

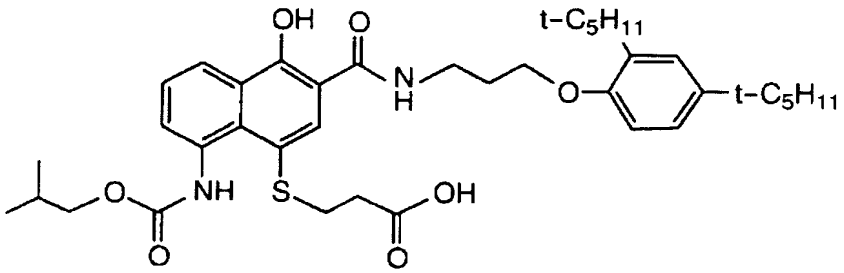
ExC-6



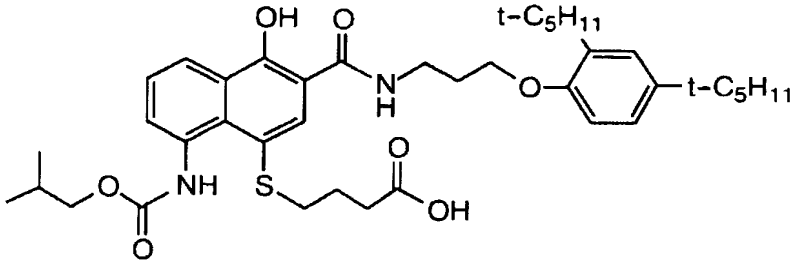
EXC-7



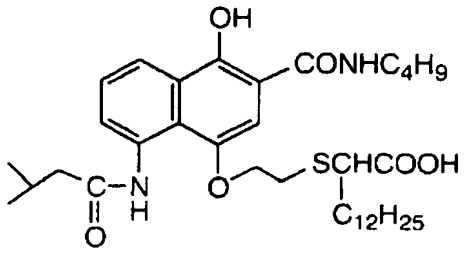
ExC-8



ExC-9



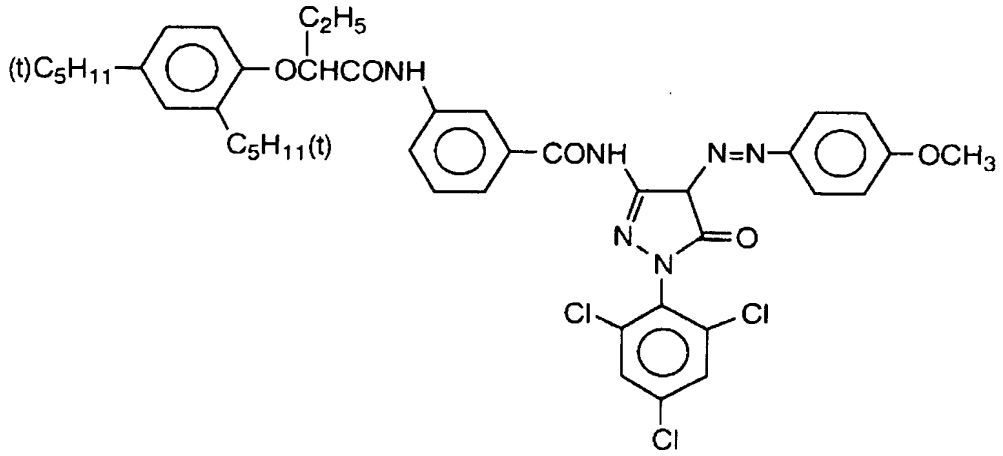
ExC-10



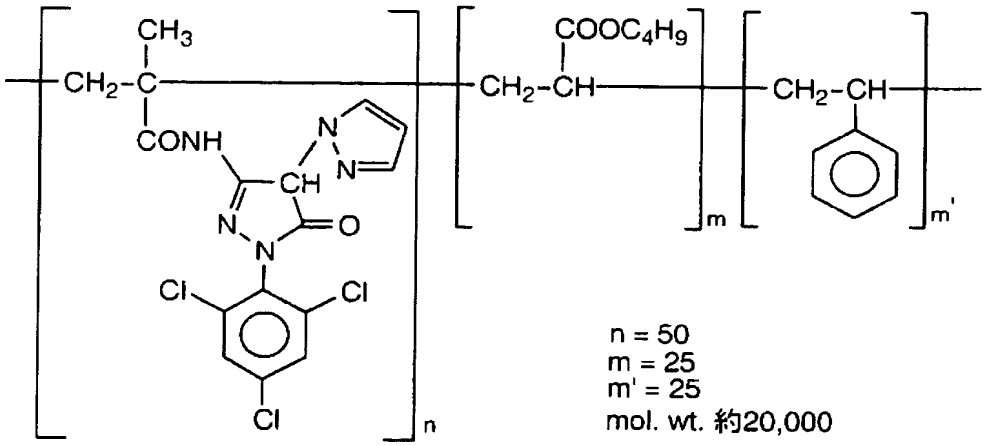
【０２２８】

【化２０】

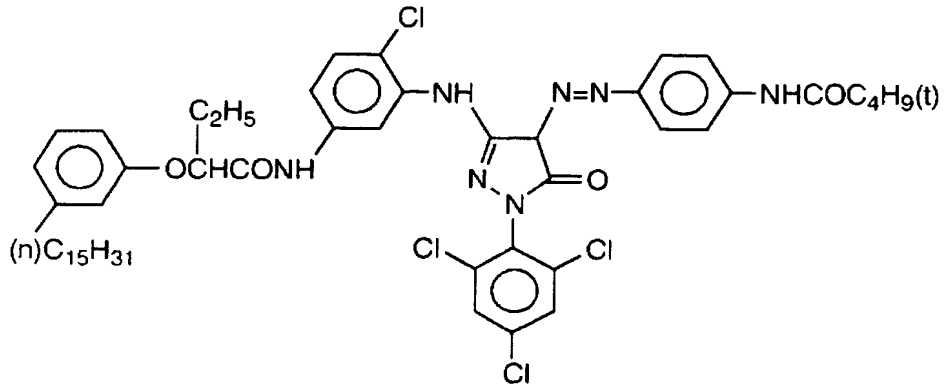
ExM-1



ExM-2



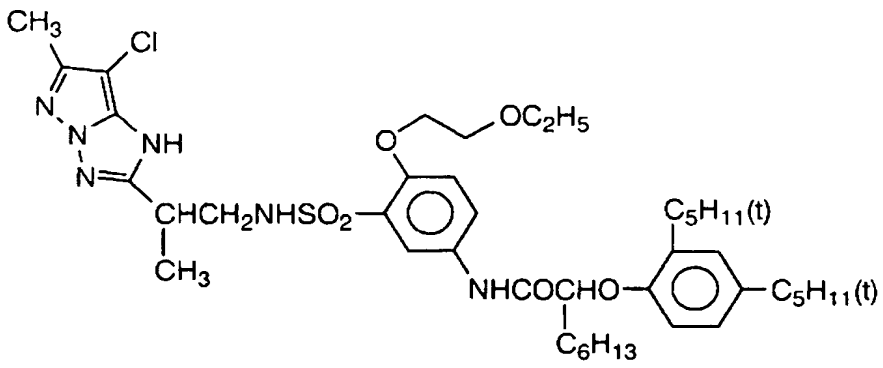
ExM-3



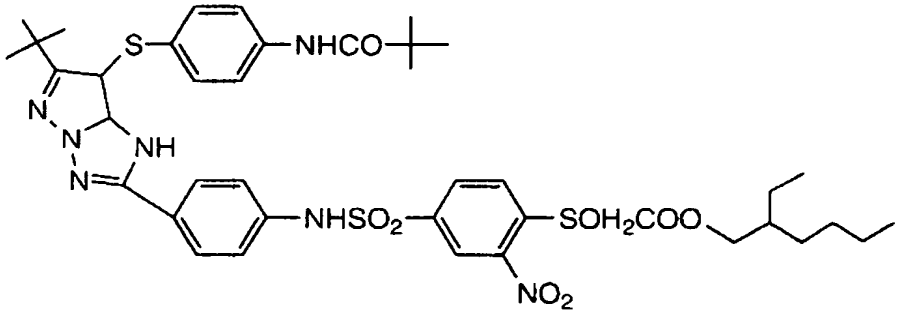
【０２２９】

【化２１】

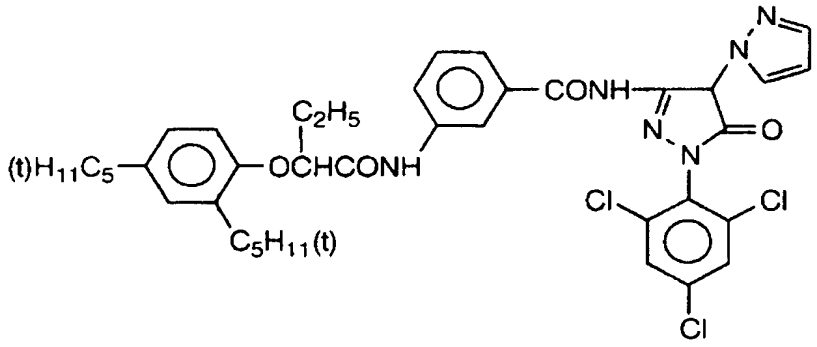
ExM-4



ExM-5



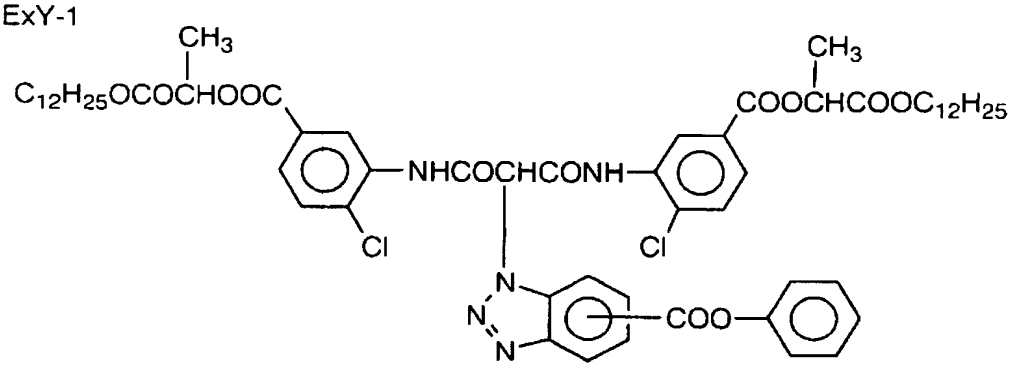
ExM-6



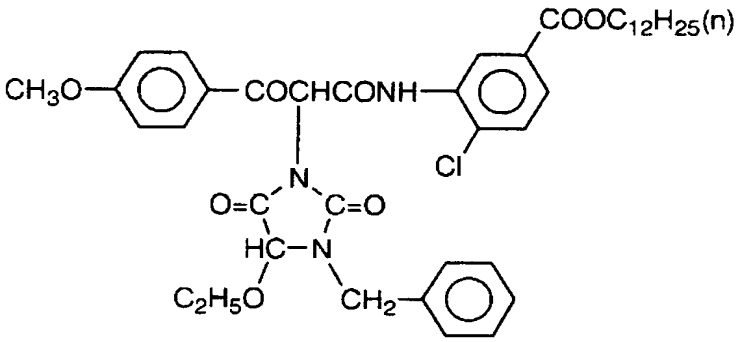
【０２３０】

【化２２】

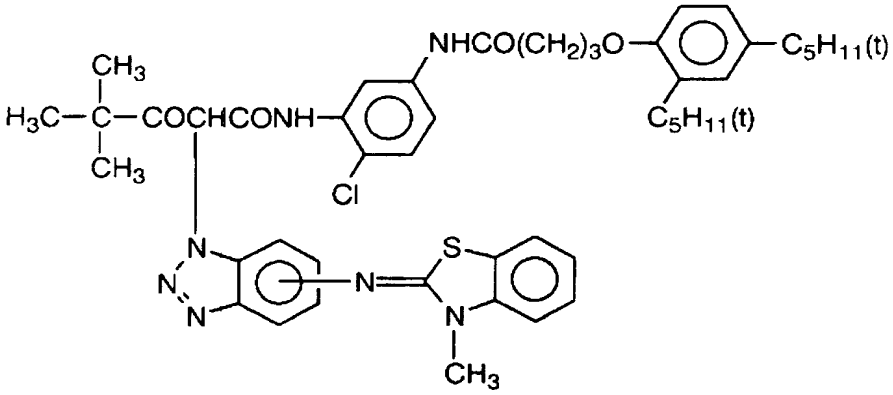
ExY-1



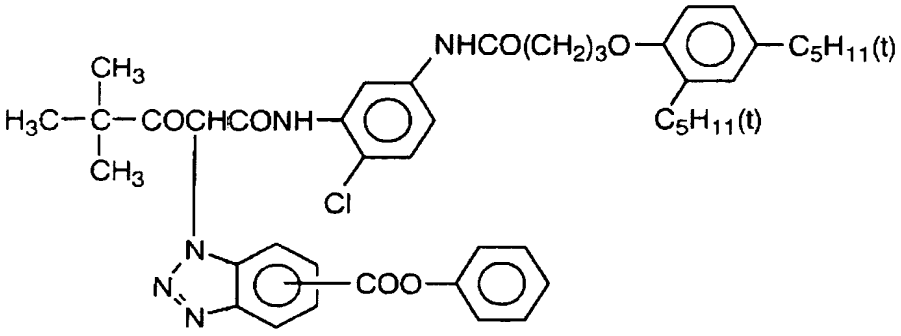
ExY-2



ExY-3



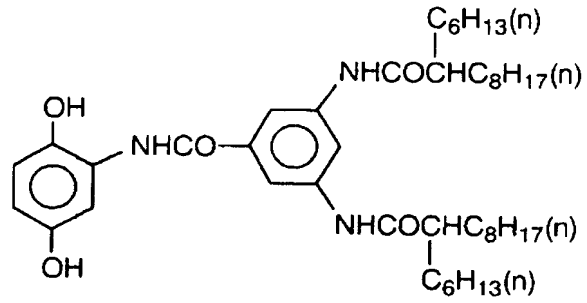
ExY-4



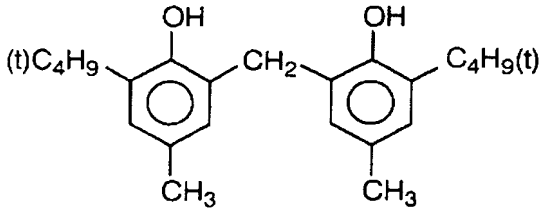
【０２３１】

【化２３】

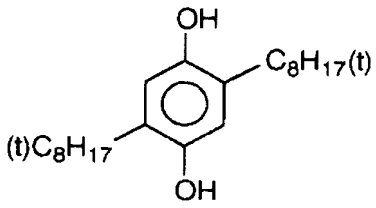
Cpd-1



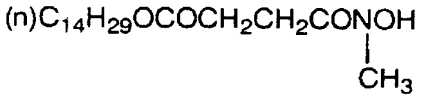
Cpd-2



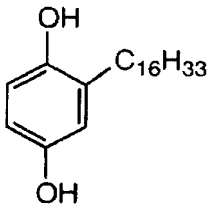
Cpd-3



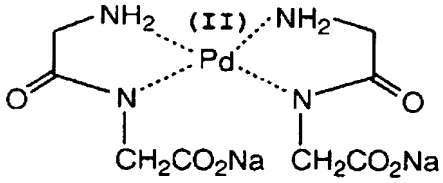
Cpd-4



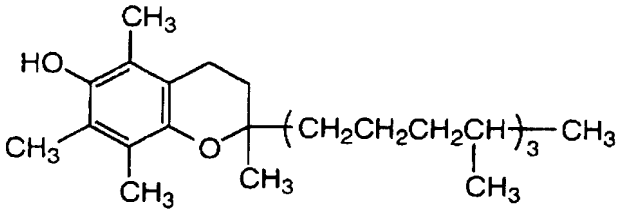
Cpd-5



Cpd-6



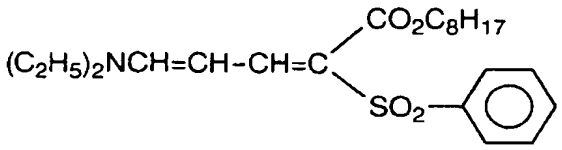
Cpd-7



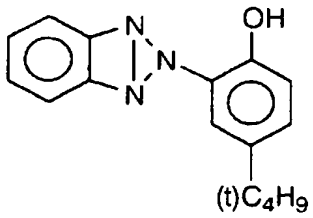
【０２３２】

【化２４】

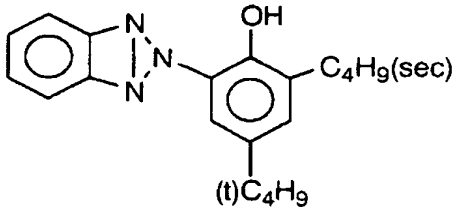
UV-1



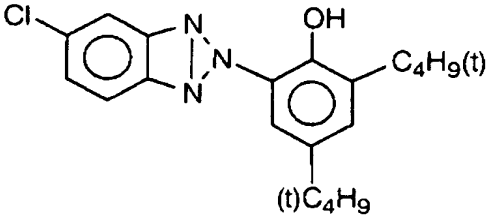
UV-2



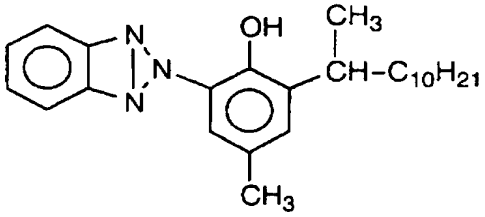
UV-3



UV-4



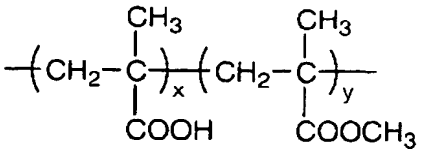
UV-5



【０２３３】

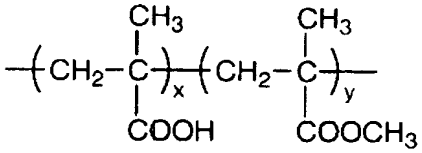
【化２５】

B-1



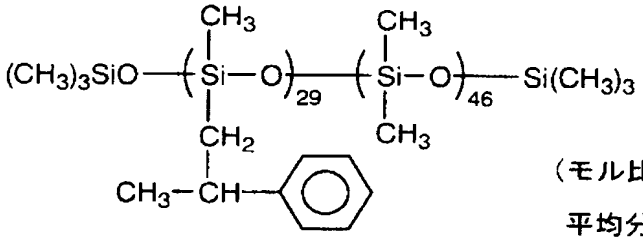
x/y=10/90　（質量比）
平均分子量：約35,000

B-2



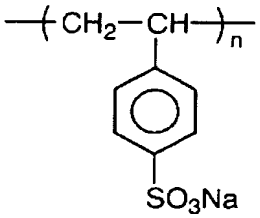
x/y=40/60　（質量比）
平均分子量：約20,000

B-3



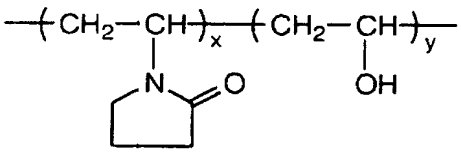
（モル比）
平均分子量：約8,000

B-4



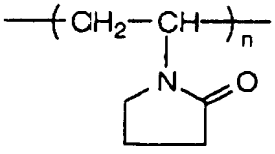
平均分子量：約750,000

B-5



x/y=70/30　（質量比）
平均分子量：約17,000

B-6



平均分子量：約10,000

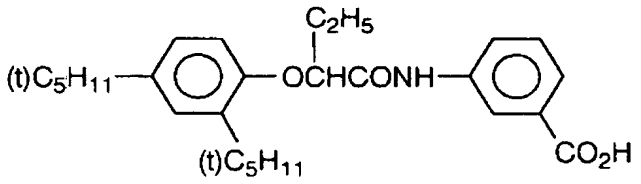
【０２３４】

【化２６】

HBS-1　　トリクレジルホスフェート

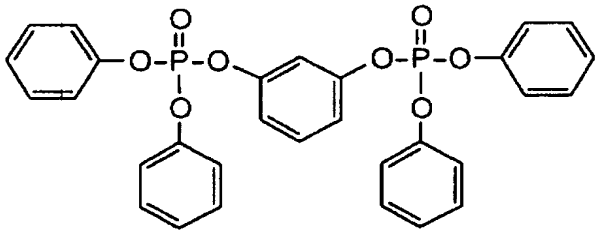
HBS-2　　ジーｎ－ブチルフタレート

HBS-3

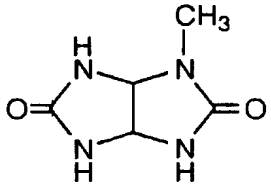


HBS-4　　トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート

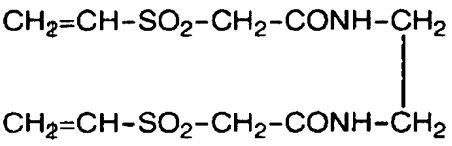
HBS-5



S-1



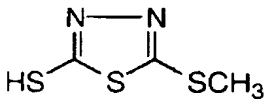
H-1



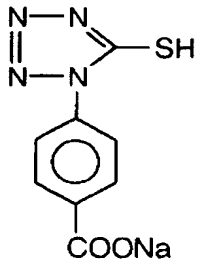
【０２３５】

【化２７】

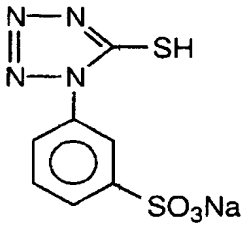
F-1



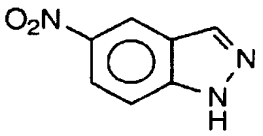
F-2



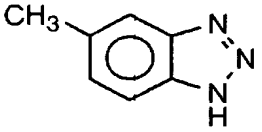
F-3



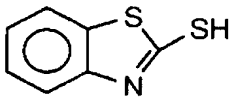
F-4



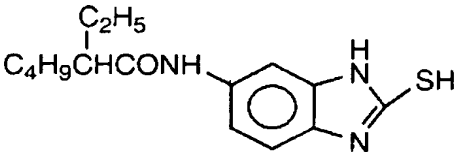
F-5



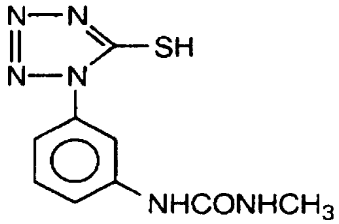
F-6



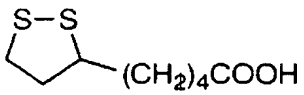
F-7



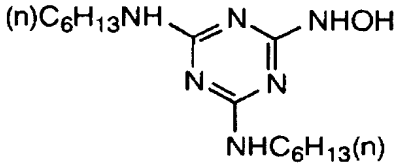
F-8



F-9



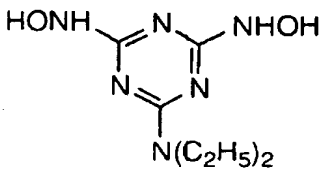
F-10



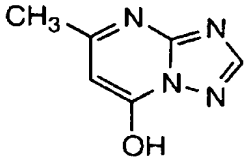
【０２３６】

【化２８】

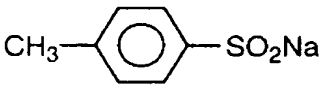
F-11



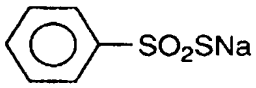
F-12



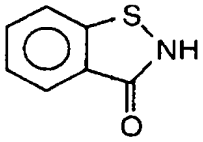
F-13



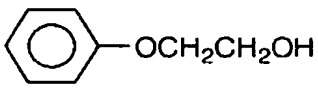
F-14



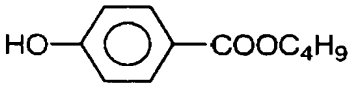
F-15



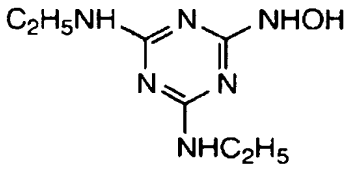
F-16



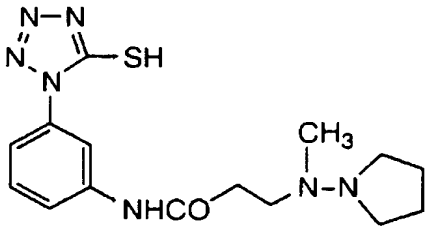
F-17



F-18



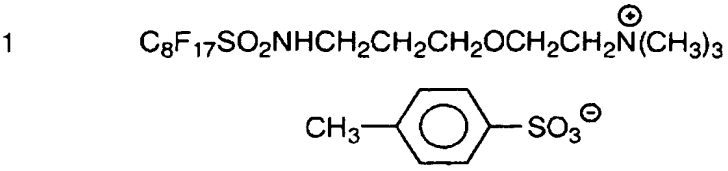
F-19



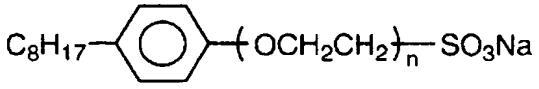
【０２３７】

【化２９】

W-1

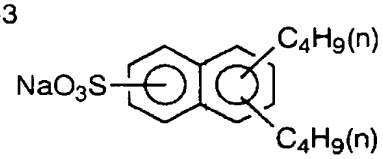


W-2

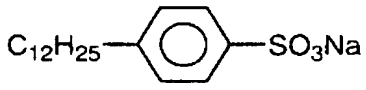


n=2～4

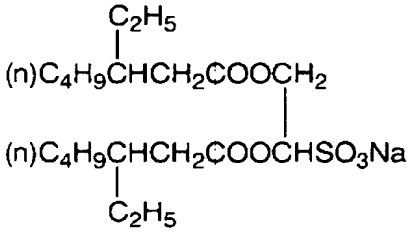
W-3



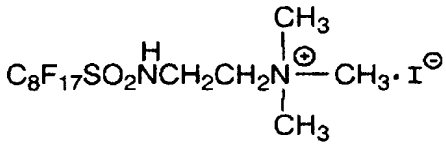
W-4



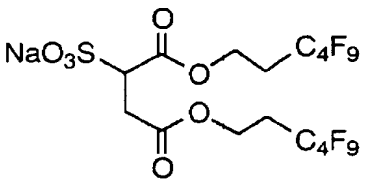
W-5



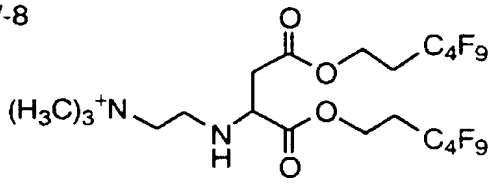
W-6



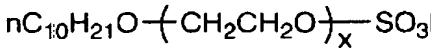
W-7



W-8

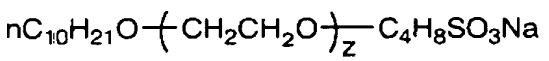


W-9



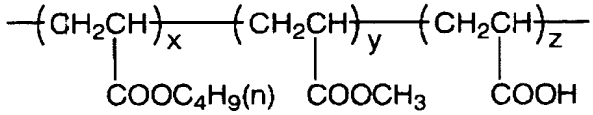
x=1～3

W-10



z=1～3

W-11



x/y/z = 20/60/20
(質量比)

平均分子量 ：約36,000

【０２３８】

上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料１０１とする。

【０２３９】

（試料１０２、試料１０３）

乳剤Ｆの粒子成長条件、粒子成長方法を変更することにより、表５に示す乳剤Ｆ１、Ｆ２を作成した。

【０２４０】

【表５】

表　5:乳剤Em-F、F1、F2に含まれるハロゲン化銀粒子の特性

	使用層	全粒子の50%以上を占めるハロゲン化銀粒子の形状	平均球相当径（μm）	平均円相当径（μm）/変動係数（%）	平均厚み（μm）/変動係数（%）	平均アスペクト比	(111)主表面平板粒子が全投影面積に占める割合（%）	(111)主表面平板粒子のコア部の平均厚み（μm）	コア部の年輪構造	全粒子の中で下記要件Aを満たす粒子数の割合（%）
Em-F	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	1.00	1.74/34	0.22/16	7.9	91	0.13	有り	3
Em-F1	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	1.00	2.40/41	0.14/13	19	97	0.13	有り	8
Em-F2	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	1.00	2.40/33	0.13/14	19	99	0.10	無し	55

要件A:(111)面を主表面とする沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、かつ円相当径1.0μm以上、粒子厚み0.15μm以下であり、かつ、年輪構造の無い厚み0.1μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有する。

【０２４１】

試料１０１の乳剤Ｆを乳剤Ｆ１、乳剤Ｆ２にそれぞれ置き換えること以外は同様にして試料１０２、試料１０３を作成した。

【０２４２】

（試料１０４～試料１０６）

試料１０１の保護層の厚さは３．５μｍであった。試料１０１の第１５層、および第１６層のゼラチン量を調節して、保護層の厚さが２．５μｍとなるようにし、試料１０４を作成した。同様に、試料１０３から、保護層の厚さが２．５μｍおよび１．５μｍとなるようにゼラチン量を調節して、試料１０５および試料１０６を作製した。

【０２４３】

試料１０１～試料１０６の構成を表６に示す。

【０２４４】

【表６】

表　6:試料101～106の特性

試料名	高感度緑感層に用いた乳剤	左記乳剤の全粒子の中で下記要件Aを満たす粒子数の割合(%)	保護層厚さの総和(μm)	備　考
101	Em-F	3	3.5	比較例
102	Em-F1	8	3.5	比較例
103	Em-F2	55	3.5	比較例
104	Em-F	3	2.5	比較例
105	Em-F2	55	2.5	本発明
106	Em-F2	55	1.5	本発明

要件A:(111)面を主表面とする沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、かつ円相当径1.0μm以上、粒子厚み0.15μm以下であり、かつ、年輪構造の無い厚み0.1μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有する。

【０２４５】

上記感材の性能評価の為の現像は富士写真フイルム社製自動現像機ＦＰ－３６０Ｂを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。このＦＰ－３６０Ｂは公開技法９４－４９９２号（社団法人発明協会発行）に記載の蒸発補正手段を搭載している。

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【０２４６】

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量＊	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 ℃	20 ｍＬ	11.5Ｌ
漂　　白	50秒	38.0 ℃	5 ｍＬ	5Ｌ
定着（1）	50秒	38.0 ℃	—	5Ｌ
定着（2）	50秒	38.0 ℃	8 ｍＬ	5Ｌ
水　　洗	30秒	38.0 ℃	17 ｍＬ	3Ｌ
安定（1）	20秒	38.0 ℃	—	3Ｌ
安定（2）	20秒	38.0 ℃	15 ｍＬ	3Ｌ
乾　　燥	1分30秒	60.0 ℃		

＊補充量は感光材料３５ｍｍ幅１．１ｍ当たり（２４毎撮り１本相当）。

【０２４７】

安定液及び定着液は（２）から（１）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（２）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料３５ｍｍ幅１．１ｍ当たりそれぞれ２．５ｍＬ、２．０ｍＬ、２．０ｍＬであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも６秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【０２４８】

上記処理機の開口面積は発色現像液で１００ｃｍ^2、漂白液で１２０ｃｍ^2、その他の処理液は約１００ｃｍ^2であった。

【０２４９】

以下に処理液の組成を示す。

【０２５０】

（発色現像液）	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
ジエチレントリアミン五酢酸	３．０	３．０
カテコール－３，５－ジスルホン酸		

ジナトリウム	０．３	０．３
亜硫酸ナトリウム	３．９	５．３
炭酸カリウム	３９．０	３９．０
ジナトリウム－Ｎ，Ｎ－ビス（２－スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	１．５	２．０
臭化カリウム	１．３	０．３
沃化カリウム	１．３ｍｇ	－
４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン	０．０５	－
ヒドロキシルアミン硫酸塩	２．４	３．３
２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン硫酸塩	４．５	６．５
水を加えて	１．０Ｌ	１．０Ｌ
ｐＨ（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	１０．０５	１０．１８。

【０２５１】

（漂白液）	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
１，３－ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	１１３	１７０
臭化アンモニウム	７０	１０５
硝酸アンモニウム	１４	２１
コハク酸	３４	５１
マレイン酸	２８	４２
水を加えて	１．０Ｌ	１．０Ｌ
ｐＨ〔アンモニア水で調整〕	４．６	４．０。

【０２５２】

（定着（１）タンク液）

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の５対９５（容量比）混合液。

【０２５３】

（ｐＨ６．８）

（定着（２））	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
チオ硫酸アンモニウム水溶液（７５０ｇ／Ｌ）	240ｍＬ	720 ｍＬ
イミダゾール	７	２１
メタンチオスルホン酸アンモニウム	５	１５
メタンスルフィン酸アンモニウム	１０	３０
エチレンジアミン四酢酸	１３	３９
水を加えて	１．０Ｌ	１．０Ｌ
ｐＨ〔アンモニア水、酢酸で調整〕	７．４	７．４５

（水洗水）

水道水をＨ型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトＩＲ－１２０Ｂ）と、ＯＨ型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトＩＲ－４００）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を３ｍｇ／Ｌ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム２０ｍｇ／Ｌと硫酸ナトリウム１５０ｍｇ／Ｌを添加した。この液のｐＨは６．５～７．５の範囲にあった。

【０２５４】

（安定液）　タンク液、補充液共通	（単位ｇ）
ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム	０．０３
ポリオキシエチレン－ｐ－モノノニルフェニルエーテル（平均重合度１０）	０．２
１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オン・ナトリウム	０．１０
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	０．０５
１，２，４－トリアゾール	１．３
１，４－ビス（１，２，４－トリアゾール－１－イルメチル）ピペラジン	０．７５
水を加えて	１．０Ｌ
ｐＨ	８．５

試料１０１～試料１０６を用いて下記評価を行った。

【０２５５】

（評価１　感光材料のマゼンタ感度）

上記の試料を用い、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターＳＣ－３９を通して連続ウエッジで１／１００露光後に、前述したカラー現像処理を行い、センシトカーブを求めてマゼンタ濃度カブリ＋０．２における感度を評価した。数値は試料１０１に対する感度差で記載した。数値が大きいほど感度が高く好ましい。

【０２５６】

（評価２　鮮鋭度）

上記の試料を用い、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターＳＣ－３９を通して１／１００露光でMTF評価用のパターンを白色露光で書きこんだ後に前述したカラー現像処理を行い、マゼンタ濃度の鮮鋭度を試料１０１に対する相対値で示した。数値が大きいほど鮮鋭度が高く好ましい。

【０２５７】

（評価３　定着性）

定着処理時間を６０秒から７０秒へと長くしたときに起こるマゼンタ濃度のカブリ部の変化により、感光材料の定着能を評価した。定着時間を伸ばすことでカブリ部の濃度が低下する場合は定着不良が生じていると判断した。

【０２５８】

評価結果を表７に示す。この表７より本発明の組み合せによって、感光材料の鮮鋭度と感度を向上させ、かつ定着性の良いハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られることが分かる。

【０２５９】

【表７】

表　7:試料101～106の写真性能

試料名	試料101を100とした時のマゼンタの相対感度	試料101を100とした時のマゼンタ色の相対鮮鋭度	定着不良の発生	備　考
101	100	100	なし	比較例
102	103	85	あり	比較例
103	125	89	あり	比較例
104	100	128	なし	比較例
105	130	115	なし	本発明
106	133	124	なし	本発明

【０２６０】

実施例－２

上記、実施例－１における乳剤Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｇ、Ｈの核形成条件、粒子成長条件、粒子成長方法を変更することにより、表８に示す乳剤Ａ１、Ｂ１、Ｅ１、Ｇ１、Ｈ１を作成した。

【０２６１】

【表８】

表　8:乳剤Em-A1、B1、E1、G1、H1に含まれるハロゲン化銀粒子の特性

	使用層	全粒子数の50%以上を占めるハロゲン化銀粒子の形状	平均球相当径（μm）	平均投影面積（μm）/変動係数（%）	平均厚み（μm）/変動係数（%）	平均アスペクト比	(111)主表面平板粒子が全投影面積に占める割合（%）	(111)主表面平板粒子のコア部の平均厚み（μm）	コア部の年輪構造	全粒子の中で下記要件Aを満たす粒子数の割合（%）
Em-A1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97	0.09	無し	66
Em-B1	中感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.69	1.30/35	0.10/15	13	98	0.07	無し	64
Em-E1	赤感層に重層効果を与える層	(111)主表面平板粒子	0.78	1.38/24	0.15/13	9.2	97	0.08	無し	53
Em-G1	中感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.64/34	0.10/15	16	96	0.08	無し	88
Em-H1	高低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.39/25	0.14/11	9.9	98	0.08	無し	72

要件A:(111)面を主表面とする沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、かつ円相当径1.0μm以上、粒子厚み0.15μm以下であり、かつ、年輪構造の無い厚み0.1μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有する。

【０２６２】

（試料２１１～２１３）

試料１０４～試料１０６の乳剤Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｆ、Ｇをそれぞれ乳剤Ａ１、Ｂ１、Ｅ１、Ｆ１、Ｇ１に置き換えること以外は同様にして試料２１１～試料２１３を作成した。

【０２６３】

実施例－１と同様の評価をマゼンタ色、シアン色について行ったところ試料１０１に対して実施例－１と同様の効果が得られることがわかった。

【０２６４】

【発明の効果】

これまで述べてきたように、本発明によれば、鮮鋭度、圧力性と感度を向上させ、定着性の良いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　高感度で鮮鋭度が高く、定着不良の生じ難いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】　支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該保護層の厚みの総和が３μm以下であって、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が、沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、円相当径１．０μm以上、粒子厚み０．１５μm以下であり、且つ、年輪構造の無い厚み０．１μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有する、（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【選択図】　　なし

特願２００２－３１１６０４

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００５２０１］

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　神奈川県南足柄市中沼２１０番地
氏　名　　富士写真フイルム株式会社